

Über substituierte Chlorcyclopentadiene

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans Beck
aus Tiegendorf

1969

Über substituierte Chlorcyclopentadiene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans Beck

aus Tiegenhof

1. Referent: Professor Dr. R. Riemschneider
2. Referent: Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 11. 1968

Tag der Promotion: **27. JAN 1969**



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der
Leitung von

Herrn Professor Dr. R. Riemschneider

am Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin ange-
fertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. Riemschneider,

möchte ich an dieser Stelle danken für die stets erwiesene Un-
terstützung der Arbeit und für die Bereitstellung der erforder-
lichen Mittel.

INHALT

	Seite
I. Einleitung	9
II. Aufgabenstellung	14
III. Chlorierung substituierter Cyclopentadiene mit t-Butylhypochlorit	16
A. Auswahl der substituierten Cyclopentadiene	16
B. Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Cyclopentadiene in methanolischer Natriummethylatlösung	17
1) Vorversuche und Erfassung der Nebenreaktionen	17
2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl- und Phenylcyclopentadien	23
3) Zusatzversuche: Änderung der Mengenverhältnisse	25
4) Ergebnis	27
C. Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Cyclopentadiene in methanolischer Kaliumhydroxydlösung	28
1) Vorversuche	28
2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl- und Phenylcyclopentadien	28
3) Ergebnis	30
D. Chlorierung substituierter Cyclopentadienylkaliumverbindungen mit t-Butylhypochlorit	31
1) Vorversuch	31
2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl-, Phenyl- und Diäthylcyclopentadienylkalium	32
3) Ergebnis	34
E. Theoretische Betrachtungen	36
1) Acidität der Cyclopentadiene	36
2) Konkurrenz zwischen ionischem und radikalischem Reaktionsmechanismus	38
3) Chlorierung der Cyclopentadiene	41
4) Addition von Hypochlorit an Cyclopentadiene	44
5) Chlorabspaltung aus den chlorierten Cyclopentadienen	47
6) Refraktometrische Untersuchungen	50

	Seite
F. Versuche zur Chlorierung von Ferrocen mit t-Butylhypochlorit	57
IV. Umsetzung des Hexachlorcyclopentadiens mit Grignardverbindungen	63
A. Umsetzung der Grignardmischung mit anderen Verbindungen	65
1) Umsetzung mit Säurechloriden	65
2) Umsetzung mit Orthoameisensäureester	68
3) Umsetzung mit Nitrilen	69
4) Umsetzung mit Ketonen	70
5) Umsetzung mit Aldehyden	71
6) Umsetzung mit Kohlendioxyd	72
7) Umsetzung mit Isocyanaten	73
8) Umsetzung mit Eisenchloriden	73
B. Untersuchungen über die Umgrignardierung des Hexachlorcyclopentadiens mit Methylmagnesiumbromid	75
1) Einfluß des Lösungsmittels auf die Umgrignardierung	75
2) Umgrignardierung bei tiefen Temperaturen	76
V. Zusammenfassung	78
VI. Experimenteller Teil	81
A. Chlorierung substituierter Cyclopentadiene mit t-Butylhypochlorit	81
1) Herstellung der Ausgangsverbindungen	81
2) Chlorierung mittels t-Butylhypochlorit in methanolischer Natriummethylatlösung	83
3) Chlorierung mittels t-Butylhypochlorit in methanolischer Kaliumhydroxydlösung	94
4) Chlorierung substituierter Cyclopentadienylkaliumverbindungen mit t-Butylhypochlorit	99
5) Addition von Hypochlorit an Cyclopentadiene	106
6) Chlorabspaltung aus den chlorierten Cyclopentadienen durch methanolische KOH-Lösung	109
7) Versuche zur Chlorierung des Ferrocens	111

	Seite
B. Umsetzung des Hexachlorcyclopentadiens mit Grignardverbindungen	116
1) Umsetzung der Grignardmischung mit anderen Verbindungen	116
2) Untersuchungen über die Umgrignardierung des Hexachlorcyclopentadiens mit Methylmagnesiumbromid	125
VII. Spektren	129
VIII. Literaturverzeichnis	142

Digitized by the Internet Archive
in 2026

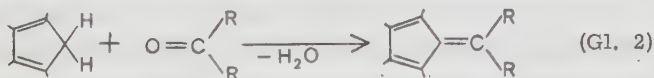
I. EINLEITUNG

Grundkörper und Ausgangsstoff der hier behandelten Verbindungen ist das Cyclopentadien, das gegenüber normalen konjugierten Dienen eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzt. So läßt es sich besonders leicht mit anderen ungesättigten Verbindungen nach der Diels-Alder-Reaktion ¹⁾ zu Addukten umsetzen, die das Bicycloheptengerüst enthalten:

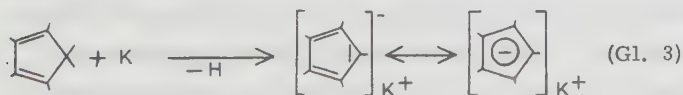


In entsprechender Weise zeigt das Cyclopentadien ebenso wie viele seiner Derivate eine starke Tendenz, mit sich selbst zu einem Dimeren oder auch weiter bis zu polymeren Produkten zu reagieren. Schon bei Zimmertemperatur läuft dieser Vorgang mit erheblicher Geschwindigkeit ab, so daß bei allen hier beschriebenen Reaktionen stets Verluste durch Polymerisation eintreten.

Außerdem besitzt das Cyclopentadien eine stark aktivierte Methylen-Gruppe. Diese reagiert in alkalischer Lösung mit Aldehyden oder Ketonen leicht zu den intensiv gefärbten Fulvenen (Gl. 2), in denen die sehr reaktionsfähigen "gekreuzt konjugierten" Doppelbindungen vorliegen ²⁾:



Ein Wasserstoffatom der Methylen-Gruppe ist auch als Proton abspaltbar und läßt sich durch Metalle (z. B. Kalium) ersetzen ³⁾:



Das dabei gebildete Cyclopentadienylanion enthält in einem ebenen Ring sechs π -Elektronen. Nach der Theorie von Hückel ⁴⁾ besitzt

es dadurch aromatischen Charakter, da es zu einer Resonanzstabilisierung dieses Systems kommt⁵⁾. Auch durch Einwirkung von Natrium, Lithium, Ammoniak oder Grignardverbindungen auf Cyclopentadien wird dieses Anion gebildet. Hieraus lassen sich mit Hilfe von Alkylhalogeniden oder -sulfaten Alkylcyclopentadiene herstellen^{6 f.)}. Die Ausgangsstoffe für die hier beschriebenen Versuche wurden ebenfalls nach diesem Verfahren gewonnen.

Durch die Entdeckung des äußerst stabilen Dicyclopentadienyleisens (Ferrocen) vor etwa 15 Jahren^{7, 8)} wurde ein völlig neuartiger Typ metallorganischer Verbindungen bekannt, der vor allem wegen seiner besonderen Bindungsverhältnisse großes Interesse fand. Als Derivate des Cyclopentadiens werden Ferrocene und verwandte Verbindungen des Mangans seit Jahren in unserem Institut behandelt⁹⁾. Auch in die vorliegende Arbeit wurden Untersuchungen über das Ferrocen miteinbezogen.

Wilkinson und Mitarb.¹⁰⁾ konnten nachweisen, daß das Ferrocen-Molekül eine "sandwich-artige", pentagonal antiprismatische Gestalt mit einem Eisenatom im Symmetriezentrum besitzt. Die Beschreibung der chemischen Bindungen im Ferrocen und seinen Derivaten warf viele Probleme auf, die auch heute noch nicht zu einer eindeutigen Lösung gebracht werden konnten. E. O. Fischer u. Mitarb.¹¹⁻¹³⁾ formulierten das Ferrocen als Durchdringungskomplex, bei dem die Elektronenschale des Eisenatoms durch die 12 π -Elektronen beider Cyclopentadienylringe zur Edelgaskonfiguration des Kryptons aufgefüllt wird. Hieraus würde sich für den Komplex eine $d^2 sp^3$ -Konfiguration ergeben, die aber nach den Auffassungen von Pauling zu einer oktaedrischen Orientierung der Fe-C-Bindungen führen müßte. Außerdem würde durch die Einbeziehung sämtlicher π -Elektronen in die Elektronenschale des Eisens die Resonanz in den Cyclopentadienylringen zerstört werden, was den aromatischen Eigenschaften des Ferrocens widerspricht. Daher wurde von Dunitz, Orgel^{14, 15)} und Moffitt¹⁶⁾ eine neue Theorie nach dem Molecular-Orbital-Verfahren aufgestellt, nach der zwischen dem Cyclopenta-

dienylring und dem Eisenatom nur eine einzige ko-valente Bindung vorliegt. Dadurch stehen jedem Ring 4 π -Elektronen zur Verfügung, die den aromatischen Charakter bedingen.

Läßt man in alkalischem Medium eine Lösung von Hypochlorit auf Cyclopentadien einwirken ¹⁷⁾, so wird der Wasserstoff des Cyclopentadiens durch Chlor substituiert ^{18 a, d)}:



Dabei konnte der Reaktionsablauf entsprechend Gl. 4 durch Titration der OH-Ionen bestätigt werden ^{18 d)}. Diese Reaktion wurde dadurch erklärt, daß das Chlor im Hypochlorit quasi kationischen Charakter besitzt. Zwar dissoziiert die unterchlorige Säure nicht in freie Chlorkationen, etwa nach der Gleichung

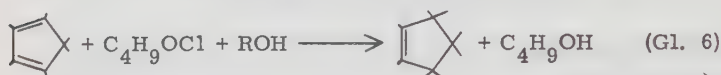


jedoch ist sie durchaus in der Lage, diese Chlorkationen bei vielen Reaktionen im Übergangszustand zu bilden. In dieser sehr reaktionsfähigen Form wird das Chlor als "positives Chlor" bezeichnet ¹⁹⁾. Es kann dann unter Zurücklassung der Bindungselektronen an Doppelbindungen addiert werden oder es substituiert Protonen oder ganze Gruppen.

In unserem Laboratorium sind dieser Chlorierung des Cyclopentadiens und seiner Derivate viele Arbeiten gewidmet worden ¹⁸⁾. Dabei zeigte sich, daß die Behandlung von Cyclopentadien mit einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure keine Chlorcyclopentadiene ergibt ^{18 d)}. Die Umsetzung von Cyclopentadien mit alkalischer Natriumhypochloritlösung führt nur zu Penta- und Hexachlorcyclopentadien. Niederchlorierte Produkte konnten nicht erhalten werden ^{18 c)}. Es gelang auch nicht, substituierte Cyclopentadiene nach dieser Methode zu chlorieren. Lediglich Methylcyclopentadien konnte in sehr geringer Menge zum Pentachlorderivat umgesetzt werden. Während Äthyl-, Propyl-, Phenyl- und Benzylcyclopentadien unter starker Verharzung reagierten, zeigten t-Butyl- sowie einige Tritylcyclopentadiene überhaupt keine Reaktion mit alkali-

scher Hypohalogenitlösung^{6 d)}.

Auch die Behandlung von Cyclopentadien mit t-Butylhypochlorit führte nicht zur Substitution, sondern zu anderen interessanten Verbindungen. Es kam hier zu einer 1,4-Addition an die Doppelbindungen, wobei Chlorcyclopentenyläther oder - in Gegenwart von Carbonsäuren - auch die entsprechenden -ester gebildet wurden²⁰⁾:

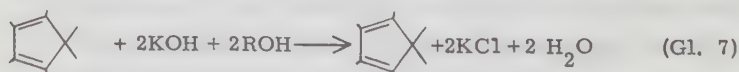


R = Alkyl, Acyl

Nur wenn man t-Butylhypochlorit in stark alkalischem Milieu (z. B. in methanolischer Lösung von Natriummethylat oder KOH) auf Cyclopentadien einwirken läßt, erfolgt eine Substitution unter Bildung von Penta- und Hexachlorcyclopentadien^{18 i)}.

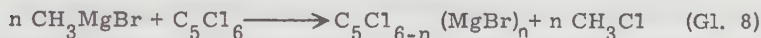
Das auf diesen Wegen zugängliche Hexachlorcyclopentadien (C_5Cl_6) wurde in unserem Laboratorium ebenfalls eingehend untersucht¹⁸⁾. Dabei wurde entdeckt, daß es ebenso wie das Cyclopentadien selbst einen sehr ausgeprägten Dien-Charakter besitzt und mit zahlreichen ungesättigten Verbindungen in Analogie zu Gl. 1 Addukte bildet. Viele dieser Addukte haben als Insektizide^{21, 22)} eine große technische Bedeutung erlangt (z. B. M 410^{18 a)} = Chlordan²³⁾, Thiodan²⁴⁾, Heptachlor, Aldrin u. a.). Im chemischen Verhalten der Addukte fällt die besonders feste Bindung des Chlors im Bicycloheptensystem auf. Es kann nicht einmal durch längeres Erhitzen mit alkoholischer KOH abgespalten werden^{18 b)}.

Demgegenüber ist das Chlor im C_5Cl_6 recht locker gebunden^{18 c)}. Die Behandlung mit alkoholischer KOH bewirkt eine Substitution zweier Chloratome durch Alkoxygruppen^{25 a - e)}:

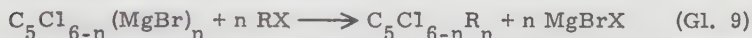


Mit Hilfe von Methylmagnesiumbromid gelang es ebenfalls, das

Chlor im C_5Cl_6 zu substituieren und dafür ein bis drei Alkylreste in den Fünfring einzuführen^{18 g, 26)}. Zur Deutung dieser Reaktion wurde angenommen, daß es zunächst zu einer Umgrignardierung kommt:



und anschließend zu einer Umsetzung der neugebildeten Grignard-
verbindung mit Alkylhalogenid:



$n = 1 - 3$

Auch die Behandlung von C_5Cl_6 mit Trialkylphosphiten führte in einigen Fällen zu den entsprechenden Pentachloralkylcyclopentadienen²⁷⁾.

II. AUFGABENSTELLUNG

Für die Untersuchungen über die Einwirkung von Fremdstoffen auf Organismen finden in unserem Institut die chlorierten Cyclopentadiene großes Interesse. Diese Verbindungen, vor allem das Hexachlorcyclopentadien (C_5Cl_6), bilden wichtige Ausgangsstoffe zur Herstellung von Insektiziden. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung von Insektiziden²¹⁾ sollten daher substituierte Chlorcyclopentadiene hergestellt werden. Dazu bieten sich zwei unterschiedliche Wege an:

1. Die Einführung von Chlor in bereits substituierte Cyclopentadiene.
2. Die Einführung anderer Substituenten in das vollständig chlorierte Cyclopentadien (C_5Cl_6)

Beide Möglichkeiten werden hier untersucht.

1. Es sollten substituierte Cyclopentadiene hergestellt und durch t-Butylhypochlorit chloriert werden. Diese Umsetzung sollte in methanolischer Natriummethylat- und Kaliumhydroxydlösung erfolgen. Außerdem sollten noch die substituierten Cyclopentadienylkalium-Verbindungen hergestellt und mit t-Butylhypochlorit behandelt werden. Neben den vollständig chlorierten Verbindungen sollten dabei - wenn überhaupt möglich - auch Derivate mit geringerem Chlorgehalt hergestellt werden. Außerdem war noch zu untersuchen, wie sich das Dicyclopentadienyleisen (Ferrocen) bei der Behandlung mit t-Butylhypochlorit verhält.

In diesen Versuchen war mit zahlreichen Nebenreaktionen zu rechnen, die möglichst weitgehend aufgeklärt werden sollten. Dabei sollte auch den einzelnen Reaktionsmechanismen nachgegangen werden.

2. Zur partiellen Substitution des Chlors im Hexachlorcyclopentadien sollten die nach Gl. 8 zugänglichen Grignardverbindungen mit

einer größeren Zahl anderer Verbindungen umgesetzt werden. Die neugebildeten Produkte sollten möglichst noch funktionelle Gruppen enthalten, da solche Verbindungen wegen der starken Oxydationswirkung des t-Butylhypochlorits nach der Chlorierungsmethode nicht ohne weiteres hergestellt werden können. Das besondere Interesse richtete sich hierbei auf die Umsetzung mit Säurechloriden und Nitrilen, da hier die Bildung von Acylderivaten des chlorierten Cyclopentadiens erwartet wurde ²⁸⁾.

Da der Reaktionsmechanismus bei diesen Umsetzungen der C_5Cl_6 -Grignardverbindungen noch wenig geklärt ist, sollte der Reaktionsablauf entsprechend den Gleichungen 8/9 durch weitere Untersuchungen gestützt werden. Ferner sollte geprüft werden, ob durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine Unterdrückung der zahlreichen Nebenreaktionen (vor allem der Polymerisations- und Zersetzungs Vorgänge) erzielt werden kann.

III. CHLORIERUNG SUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENE MIT t-BUTYLHYPOCHLORIT

A. Auswahl der substituierten Cyclopentadiene

Für die Chlorierung wurde eine kleine Anzahl jeweils repräsentativer Cyclopentadienderivate ausgewählt. Da das t-Butylhypochlorit ein kräftiges Oxydationsmittel ist, das die meisten funktionellen Gruppen in unübersichtlicher Weise oxidiert oder abspaltet, wurde die Untersuchung auf Kohlenwasserstoffe beschränkt.

Zunächst wurden alle Reaktionen mit dem Cyclopentadien selbst durchgeführt. Als einfachste substituierte Verbindung wurde das Methylcyclopentadien gewählt, das in seinem Verhalten noch die größte Ähnlichkeit mit dem Cyclopentadien aufweist. Da es bereits durch alkalische Natriumhypochloritlösung in geringer Ausbeute chloriert wird, stand auch hier eine leichte Chlorierbarkeit zu erwarten.

Als typischer Vertreter eines Alkylderivats wurde Äthylcyclopentadien eingesetzt. Nach den bisher in unserem Institut gesammelten Erfahrungen^{18g)} reagierte es auf Chlorierungsversuche mit Verharzung. Mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette ändert sich der Einfluß des Alkylrestes auf den Ring nur noch unbedeutend. Daher wurde von einer Untersuchung des n-Propylcyclopentadiens und der höheren Homologen abgesehen.

Dagegen wurde das t-Butylcyclopentadien in die Untersuchungen mit einbezogen, weil die t-Butylgruppe einen besonders starken positiven Induktionseffekt ausübt. Als Folge davon war es bei der Behandlung mit Natriumhypochlorit völlig unverändert geblieben.

Als Beispiel für einen aromatischen Substituenten wurde das Phenylcyclopentadien gewählt, bei dem eine direkte Wechselwirkung der π -Elektronen beider Ringe vorhanden ist.

Schließlich sollte am Beispiel des Diäthylcyclopentadiens geprüft werden, in welcher Weise sich der Eintritt eines zweiten Alkylsubstituenten auswirkt.

Alle diese Substanzen befinden sich nicht im Handel. Wegen ihrer starken Neigung zur Di- bzw. Polymerisation mußten sie unmittelbar vor jedem Versuch frisch hergestellt werden.

Die Stellung der Substituenten in diesen Verbindungen ist nicht einheitlich. Lediglich für das Phenylcyclopentadien konnte die 1-Stellung (Ia) nachgewiesen werden ^{6 e)}.



Ia



Ib



Ic

Die übrigen Monoalkylcyclopentadiene bestehen zumeist aus Gemischen von Ia und Ib, etwa im Verhältnis 1:1 ^{6 f., 29, 30)}. Dabei ist aber noch zu beachten, daß die Verbindungen einer leichten Isomerisierung (z. B. durch kurzzeitiges Erwärmen, speziell in alkalischem Medium) unterliegen.

Auch das Diäthylcyclopentadien besteht aus einem Gemisch von Isomeren. Die Angaben über das Isomerenverhältnis ^{29, 30)} differieren jedoch sehr stark, so daß sich darüber keine gesicherte Aussage machen läßt.

Schließlich sollte noch geprüft werden, wie sich das Ferrocen gegenüber t-Butylhypochlorit verhält. Auch in dieser Verbindung liegt eine Cyclopentadienyl-Metall-Bindung vor, die jedoch hier im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl-Alkali-Verbindungen nicht ionischer Natur ist.

B. Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Cyclopentadiene in methanolischer Natriummethylatlösung

1) Vorversuche und Erfassung der Nebenreaktionen

Bei früheren Arbeiten in unserem Institut ^{18 i)} wurde bereits gezeigt,

daß bei der Einwirkung von *t*-Butylhypochlorit auf Cyclopentadien in methanolischer Natriummethylatlösung bei einer Temperatur von 0 bis + 10° Hexachlorcyclopentadien (C_5Cl_6) gebildet wird. Dieser Versuch wurde zunächst bei tieferer Temperatur (-20 bis -30°) wiederholt (Vers. 1). Als Rohprodukt wurde dabei ein Öl erhalten, in dem durch fraktionierte Destillation auch geringe Mengen Dimethoxytetrachlorcyclopentadien nachgewiesen werden konnten. Trotz einer relativ geringen OH-Ionenkonzentration ist es also zu der bereits erwähnten Abspaltung von Chlor gekommen (Gl. 7; $R = CH_3$). Um das Ausmaß der hier unerwünschten Nebenreaktion etwas genauer zu bestimmen, wurde C_5Cl_6 mit unterschiedlichen Mengen Natriummethylat behandelt (Vers. 2). Durch IR-Spektren wurde gezeigt, daß die Reaktionsprodukte praktisch nur C_5Cl_6 und Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (II) enthielten (s. a. ^{25 e}). Die Menge des jeweils gebildeten Dimethoxyderivats (II) wurde durch Titration der Lösung und aus dem Brechungsindex der Reaktionsprodukte ermittelt. Eine graphische Darstellung des Ergebnisses zeigt die Kurve A in Abb. 1

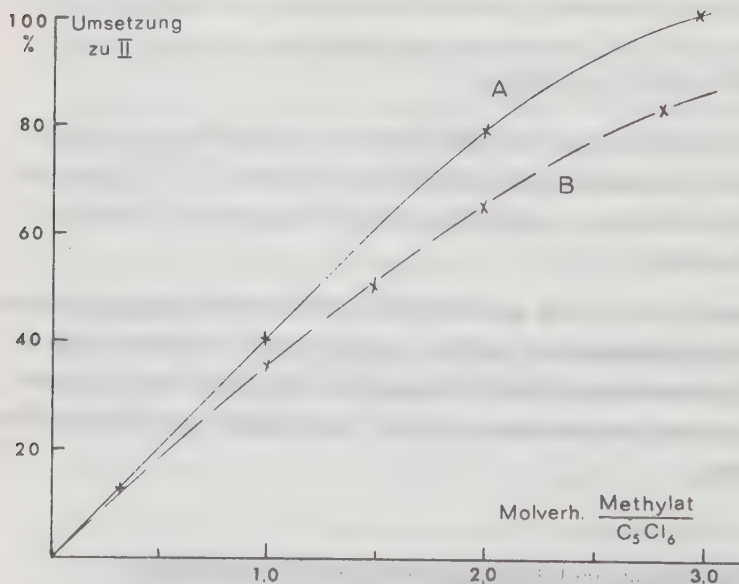


Abb. 1: Umsetzung von C_5Cl_6 zu Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (II) durch $NaOCH_3$ (A) und KOH (B) in Methanol

Überträgt man diese Kurve auf Versuch 1, so müßte sich sogar eine wesentlich größere Menge C_5Cl_6 zum Dimethoxyderivat umgesetzt haben; denn im Rohprodukt waren etwa 0,14 M C_5Cl_6 (35 g) gegenüber 0,25 M Natriummethylat vorhanden. Entsprechend einem Molverhältnis von 1,75 müßten etwa 70 % zum Dimethoxyderivat (also zu etwa 26 g) umgeformt werden. Wenn eine genaue Bestimmung der gebildeten Menge Dimethoxytetrachlorcyclopentadien in Versuch 1 auch nicht möglich war, so kann doch eindeutig festgestellt werden, daß das Reaktionsprodukt maximal 4,0 g davon enthielt. Zum Schluß der Umsetzung konnte also gar nicht mehr die volle Menge Natriummethylat (0,25 M) vorgelegen haben. Tatsächlich zeigte eine Titration der Reaktionslösung nur noch einen geringen Verbrauch an 1n HCl (31 ml). Demnach müssen bei diesem Versuch etwa 0,2 M Methylat durch andere Reaktionsprodukte neutralisiert worden sein. Diese leiten sich speziell aus der Umsetzung des Hypochlorits mit dem Methanol in alkalischem Medium her, wie im folgenden näher untersucht wird.

Das positive Chlor im t-Butylhypochlorit besitzt durch seine starke Elektronenaffinität eine kräftige Oxydationswirkung. So ist es eine bekannte Tatsache, daß Hypochlorite primäre und sekundäre Alkohole unter gleichzeitiger Chlorierung zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydieren. Nach dem Schema der Haloformreaktion³¹⁾ wird dabei die β -ständige Methylgruppe chloriert und als Chloroform abgespalten. Auch die Oxydation der Alkohole durch t-Butylhypochlorit wurde bereits beschrieben³²⁾, wenngleich es noch keine Studie über ihren Mechanismus gibt. Erst in jüngster Zeit wurde diese Reaktion genauer untersucht^{33 e)}, wobei eine komplizierte Mischung von Folgeprodukten gefunden wurde (aus Methanol: Formaldehyd und Methylformiat).

Um einen Überblick über die Produkte zu erhalten, die unter den hier vorliegenden Bedingungen gebildet werden, wurde t-Butylhypochlorit zu einer alkalischen Methanollösung gegeben (Vers. 3). Da

Reste von gelöstem Chlor möglicherweise eine Änderung des Reaktionsablaufs bewirken können, wurde das t-Butylhypochlorit vorher unter Beachtung der entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen destilliert. Beim Zutropfen des Hypochlorits bei -30°C im Dunkeln unter Stickstoff wurde keine Temperaturerhöhung beobachtet. Nach einigen Stunden fiel aus der Lösung KCl aus, wobei sich der p_{H} -Wert allmählich bis ins stark Saure verschob. Von diesem Zeitpunkt an entwich aus der Reaktionsmischung CO_2 . Erst nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur war alles Hypochlorit verbraucht. Bei der Aufarbeitung wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation eine Auftrennung der Produkte versucht, die dann durch IR-Spektren identifiziert wurden. Eine quantitative Auswertung war hierbei nicht möglich, jedoch konnten die Mengen der Bestandteile aus den Brechungsindices und den Spektren grob abgeschätzt werden.

Beim Versuch 3b wurde durch fortlaufende Zugabe von methanolischer KOH dafür gesorgt, daß die Reaktionsmischung stets schwach alkalisch blieb und erst abschließend neutralisiert wurde. Da ein Teil der Reaktionsprodukte sehr flüchtig war, wurde hier auch zusätzlich eine Kühlfalle (-35°C) nachgeschaltet, in der sich später u. a. Dimethyläther nachweisen ließ. Dennoch kam es auch hierbei noch zu Substanzverlusten. Diese werden z. T. auf das Entweichen von Methylchlorid zurückgeführt, zumal auch die Chlorbilanz negativ war.

Als Reaktionsprodukte wurden in beiden Fällen erhalten: t-Butanol, Methylformiat, Wasser, Kaliumchlorid und Kaliumformiat (in Spuren). In der alkalischen Lösung (3b) konnten noch größere Mengen Methyl-t-butyläther nachgewiesen werden, während dieser im Versuch 3a nur in geringen Mengen neben viel t-Butylchlorid gefunden wurde. Der im Alkalischen ausgefallene Niederschlag enthielt kein Karbonat. Die Oxydation war hier offensichtlich noch nicht bis zur Stufe des Kohlendioxyds gegangen. Erst im Säuren werden CO_2 , HCOOH und HCl frei. In keinem der Versuche konnte jedoch Aceton

nachgewiesen werden. Das beweist, daß der bekannte Selbstzerfall des t-Butylhypochlorits durch Wärme und Radikalbildner^{33 a, 34)} entsprechend der Gleichung



unter diesen Bedingungen nicht erfolgt ist.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von
0,3 M t-Butylhypochlorit mit 100 ml Methanol

Vers. 3a: In Gegenwart von 0,05 M KOH (Lösung reagierte bald sauer)

Vers. 3b: Unter Zugabe von insgesamt 0,18 M KOH (Lösung wurde schwach alkalisch bzw. neutral gehalten)

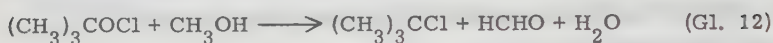
Die Mengenangaben sind abgeschätzte Werte.

Produkt	Vers. 3a	Vers. 3b
Methylformiat	3,0 g	6,0 g
t-Butylchlorid	7,0 g	2,0 g
t-Butanol	16,5 g	11,0 g
Ameisensäure	2,0 g	(Spuren)
Wasser + HCl	4,0 g	7,0 g
Kohlendioxyd	0,8 g	--
Kaliumchlorid	3,7 g	13,4 g
Dimethyläther	--	2,0 g
t-Butylmethyläther	--	9,0 g
Methanol	67,0 g	103,0 g
insgesamt	104,0 g	143,4 g
eingesetzte Menge	114,8 g	153,3 g

Zur Deutung der Versuchsergebnisse werden folgende Reaktionen angeführt: Auf Grund der stärkeren Acidität des Methanols kommt es zumindest teilweise zu einer Umesterung des Hypochlorits:



Beide Hypochlorite bewirken eine Oxydation des Methanols:



Das t-Butylchlorid reagiert mit Kaliummethylat zu Methyl-t-butyläther:



während das nach Gl. 13 entstandene Methylchlorid wegen seiner Flüchtigkeit zum Teil entweicht, zum Teil aber auch zum Dimethyläther reagiert, der ebenfalls sehr flüchtig ist:



Der nach Gl. 12 und 13 gebildete Formaldehyd wurde in keinem Falle gefunden, auch nicht in Form seines Dimethylacetals. Auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften dürfte er auch rascher oxydiert werden als Methanol:



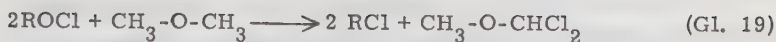
Im alkalischen Gebiet liegt die Ameisensäure als Salz vor. In dieser Form scheint sie gegen eine weitere Oxydation relativ stabil zu sein, da in dem abfiltrierten Niederschlag zwar geringe Mengen Formiat, jedoch kein Karbonat nachgewiesen werden konnte. Erst die beim Ansäuern freigesetzte Ameisensäure unterliegt weiterer Oxydation zum Kohlendioxyd:



Für die Bildung des Ameisensäuremethylesters gibt es mehrere Deutungen. Einmal könnte er aus einer Neutralisierung der Ameisensäure durch Kaliummethylat herrühren:



Andererseits ist aber auch eine Chlorierung des oben (Gl. 15) gebildeten Dimethyläthers denkbar, wobei sich anschließend durch Solvolyse aus dem Chlormethyläther Methylformiat bildet.



Ein derartiger Reaktionsverlauf wird von C. Walling³³⁾ unter anderen Versuchsbedingungen in Betracht gezogen. Allerdings wurden im Laufe der hier durchgeführten Versuche an keiner Stelle chlorierte Dimethyläther, die sich schon als Augenreizstoffe bemerkbar machen, gefunden. Die stärkere Ansammlung von t-Butylchlorid beim Arbeiten in saurem Medium ist darauf zurückzuführen, daß dann die Reaktion nach Gl. 14 ausbleibt, ja daß sogar bereits gebildeter Methyl-t-butyläther wieder gemäß Gl. 21 zerfällt:



Diese Untersuchungen lassen erwarten, daß auch bei den Versuchen mit Cyclopentadienen die geschilderten Nebenreaktionen ablaufen. Die beobachteten Nebenprodukte zeigten jedoch keine Reaktion mit Cyclopentadien oder den chlorierten Derivaten. Lediglich die Ameisensäure reagiert wie alle Säuren unter Polymerisationserscheinungen mit Cyclopentadien³⁵⁾, ihr Natriumsalz aber nicht. Dagegen mußte noch untersucht werden, ob Natriumformiat in der Lage ist, aus chlorierten Cyclopentadienen Chlor abzuspalten, wie das etwa durch Gleichung 22 beschrieben wird:



Ein entsprechender Versuch (Vers. 4) zeigte jedoch, daß es zu keiner Chlorabspaltung oder -substitution kam.

2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl- und Phenylcyclopentadien

Es wurde nunmehr versucht, eine Reihe von substituierten Cyclopentadienen durch Behandlung mit t-Butylhypochlorit in methanolischer Natriummethylatlösung zu chlorieren. Dabei wurde wie schon in den Vorversuchen in der Kälte (bei -20 bis -30°C), unter Stickstoff und im Dunkeln gearbeitet.

Die Umsetzung mit Methylcyclopentadien (Vers. 5) erfolgte zunächst unter starker Wärmeentwicklung. Doch bereits nach Zugabe von 2,5 Äquivalenten (val) t-Butylhypochlorit war ein weißer Niederschlag ausgefallen, der als Natriumchlorid identifiziert wurde. Weitere Zugabe von Hypochlorit bewirkte keine Reaktion mehr, sondern führte nur zur Gelbfärbung der Mischung (überschüssiges Hypochlorit). Daher wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und noch einige Stunden stehengelassen, bis die Gelbfärbung verschwunden war. Die Lösung reagierte danach stark sauer. Bei der Aufarbeitung wurde ein gelbes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5112$ erhalten. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation wurde versucht, daraus einheitliche Verbindungen zu isolieren. Die IR-Spektren und Analysenwerte der einzelnen Fraktionen zeigten jedoch, daß zwar eine Chlorierung bis zum Tetra- bzw. Pentachlormethylcyclopentadien eingetreten war, daß die erhaltenen Verbindungen aber noch mit Methoxyderivaten verunreinigt waren, die sich durch Destillation nicht abtrennen ließen. Der Versuch, diese Substanzen nach Diels-Alder zu einem Dien-Addukt umzusetzen, mißlang.

Ähnlich verlief die Chlorierung von Äthylcyclopentadien (Vers. 6). Bereits nach Zugabe von 2 val t-Butylhypochlorit fiel ein weißer Niederschlag (NaCl) aus, während das überschüssige Hypochlorit nicht mehr reagierte. Erst nach längerem Rühren bei Zimmertemperatur war alles Hypochlorit umgesetzt, wobei die Mischung stark sauer reagierte. Das hier erhaltene Rohprodukt wies einen Brechungsindex von 1,4965 auf. Durch fraktionierte Destillation wurden daraus chlorierte Äthylcyclopentadiene (Chlorgehalt: 44,4 bzw. 54,1 %) isoliert, doch waren auch diese noch mit Methoxyverbindungen vermischt. Aus dem Rohprodukt wurden außerdem noch leichtflüchtige Derivate mit sehr niedrigem Brechungsindex (1,4768) und entsprechend geringem Chlorgehalt (22,1 %) abgetrennt, deren IR-Spektrum eine deutliche Verringerung der C-C-Doppelbindungen (Absorption bei 6,25 μ) zeigte.

Die Umsetzung mit t-Butylcyclopentadien (Vers. 7) stockte ebenfalls nach der Zugabe von 2 val t-Butylhypochlorit unter Bildung eines NaCl-Niederschlages. Das Rohprodukt wies zwar einen höheren Brechungsindex (1,5276) auf, enthielt aber auch noch eine größere Menge polymerer Bestandteile. Die fraktionierte Destillation ergab zunächst wieder einige Fraktionen mit geringerem Chlorgehalt (32,6 %), daneben aber in größerer Menge ein stärker chloriertes Produkt (54,2 %), dessen IR-Spektrum bereits große Ähnlichkeit mit dem des später (Vers. 23) rein hergestellten t-Butylpentachlorcyclopentadiens (ber. 60,2 % Cl) aufwies und nur noch relativ geringe Anteile an Methoxyderivaten enthielt.

Phenylcyclopentadien (Vers. 8) ist in methanolischer Natriummethylatlösung in der Kälte so schwer löslich, daß noch Toluol als Lösungsvermittler hinzugefügt werden mußte. Wegen seines hohen Schmelzpunktes konnte Benzol nicht als Lösungsmittel verwendet werden. Auch hier fiel nach Zugabe von etwa 2,5 val t-Butylhypochlorit Natriumchlorid aus. Bei der Aufarbeitung wurde neben größeren Mengen eines hochviskosen Polymerisats auch eine beachtliche Menge Benzylchlorid sowie Diphenyl erhalten. Durch fraktionierte Destillation gelang schließlich auch die Isolierung von Phenylcyclopentadienen mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad (Hauptprodukt: 42,4 % Cl), in denen durch IR-Spektren aber auch die Anwesenheit von C-O-C-Bindungen gezeigt wurde.

3) Zusatzversuche: Änderung der Mengenverhältnisse

In den folgenden Versuchen wurden die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten variiert, um dadurch einen Einfluß auf den Reaktionsablauf zu erzielen. Zunächst wurde die Chlorierung von Methylcyclopentadien nach dem Ausfallen von NaCl abgebrochen (Vers. 9). Zu diesem Zeitpunkt waren 2,5 val t-Butylhypochlorit eingetropft und die Lösung war noch stark alkalisch. Sowohl das Rohprodukt ($n_D^{20} = 1,5113$) als auch die einzelnen Fraktionen stimmten überraschend genau mit denen aus Versuch 5 überein. Diesmal wurde je-

doch auch hier noch eine Fraktion mit dem niedrigen Brechungsindex von 1,4763 erhalten, die relativ unbeständig war. Deshalb wurde im nächsten Versuch (Vers. 10) die Zugabe von Hypochlorit bereits nach 2 val beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1n Salzsäure neutralisiert, wobei festgestellt wurde, daß von den ursprünglich 0,15 M Alkali nur 0,03 M verbraucht waren. Die Aufarbeitung bewies eine Anreicherung der Substanzen mit niedrigerem Brechungsindex (1,4745) und entsprechend geringem Chlorgehalt (26,8 %). Daneben wurde aber auch schon eine Fraktion aus fast reinem Methylpentachlorcyclopentadien erhalten, in der sich nur geringe Mengen an Methoxyderivaten befanden.

Andererseits wurde auch untersucht, ob eine Erhöhung des Gehalts an Natriummethylat eine Änderung des Reaktionsablaufs bewirkt (Vers. 11). Doch auch hier fiel nach Zugabe von 2,5 val Hypochlorit NaCl aus. Durch den stärkeren Gehalt an Alkali setzte beim Einengen der methanolischen Lösung allerdings eine Zersetzungsreaktion ein, die zu einer intensiv blauen und später schwarzen Färbung führte. Dennoch waren im Reaktionsprodukt die gleichen Substanzen wie in den vorangegangenen Versuchen enthalten, nur waren diesmal die stärker chlorierten Produkte in sehr geringer Menge gebildet worden, während der Hauptteil aus der unbeständigen Fraktion mit dem tieferen Brechungsindex (1,4752) bestand.

Ähnliche Ergebnisse brachten auch die Versuche mit anderen Cyclopentadienen: Bei der Umsetzung von Äthylcyclopentadien mit nur 2 val Hypochlorit (Vers. 12) wurde hauptsächlich das wenig chlorierte Derivat ($n_D^{20} = 1,4757$) gebildet, während die stärker chlorierten Anteile ($n_D^{20} = 1,5284$) nur in geringer Menge anfielen, so daß sich für das Rohprodukt ein Brechungsindex von 1,4890 ergab.

Schließlich wurde t-Butylcyclopentadien mit nur einem Äquivalent Hypochlorit behandelt (Vers. 13). Wenngleich auch hier das Hauptprodukt wenig chloriert war, so hatte sich doch schon eine kleine Menge t-Butylpentachlorcyclopentadien gebildet, die durch ihr IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

4) Ergebnis

Als Ergebnis dieser Versuche kann festgestellt werden, daß alkyl- und phenylsubstituierte Cyclopentadiene in methanolischer Natrium-methylatlösung durch t-Butylhypochlorit chloriert werden. Diese Umsetzung ist jedoch von einer ganzen Reihe von Nebenreaktionen begleitet: Das Methanol wird durch Hypochlorit oxydiert, wobei sich weitere Folgeprodukte bilden, deren Identifizierung hier gelang. Außerdem gehen auch die Cyclopentadiene in mehrere Nebenreaktionen ein, so daß die erwünschten Produkte nur in relativ geringer Ausbeute gebildet werden. Wegen der zahlreichen, oft sehr ähnlichen Nebenprodukte wurde hier auf die Isolierung der reinen Verbindungen verzichtet.

C. Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Cyclopentadiene in methanolischer Kaliumhydroxydlösung

1) Vorversuche

Wegen seines stärker positiven Charakters sollte das Kalium auch eine stärkere Ionisierung der Cyclopentadiene als Natrium bewirken und damit also die Chlorierung erleichtern; denn infolge des Gleichgewichts



liegt ein Teil des Kaliums auch in Form des stärker basischen Methylats vor. Außerdem bildet sich nach dieser Gleichung noch Wasser, das die Löslichkeit der chlorierten Produkte im Methanol herabsetzen und damit eventuell auch die rückläufige Chlorabspaltung vermindern könnte.

Um diese Überlegungen zu überprüfen, wurde C_5Cl_6 mit methanolischen KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration behandelt (Vers. 14). Die Ergebnisse sind in Abb. 1 (S. 18), Kurve B wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, daß die Chlorabspaltung hier wirklich etwas geringer ist als bei der Behandlung mit Natriummethylat. Allerdings ist dieser Unterschied nicht sehr groß. Daher war zu erwarten, daß auch beim Arbeiten mit methanolischer KOH noch beträchtliche Mengen an Methoxychlorcyclopentadienen gebildet werden.

2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl- und Phenylcyclopentadien

Bei der Behandlung von Methylcyclopentadien mit t-Butylhypochlorit in methanolischer Kaliumhydroxydlösung (Vers. 15) fiel nach Zugabe von 2 val Hypochlorit ein weißer Niederschlag (KCl) aus. Nach der Zugabe von 2,3 val war die Lösung neutral. Die Aufarbeitung erbrachte sehr ähnliche Produkte wie in den vorangegangenen Chlorierungen: Eine Fraktion mit niedrigem Siedepunkt und Brechungsindex sowie zwei stärker chlorierte, unterschiedliche Methyl-

cyclopentadiene, die nur noch sehr geringfügig mit Methoxyderivaten verunreinigt waren, deren Reindarstellung mittels fraktionierter Destillation jedoch nicht gelang. Immerhin wurde hier eine Fraktion erhalten, die zu etwa 90 % aus dem erwünschten Methylpentachlorcyclopentadien bestand.

Ähnlich verliefen auch die Versuche mit den anderen Cyclopentadienen. Beim Äthylcyclopentadien kam es mit 2,5 val Hypochlorit zur Niederschlagsbildung und damit zu einem vorzeitigen Abbruch der Chlorierung (Vers. 16). Brechungsindex und IR-Spektren der erhaltenen Produkte bewiesen auch hier die Bildung von Methoxyderivaten, sogar in größerem Umfang als beim Methylcyclopentadien. Die Tatsache, daß diesmal keine leichtflüchtigen Produkte mit tieferem Brechungsindex isoliert wurden, ist darauf zurückzuführen, daß die Aufarbeitung hier mittels Säulenchromatographie versucht wurde. Das führte zur völligen Zersetzung dieser relativ unbeständigen Nebenprodukte.

Auch die Behandlung von t-Butylcyclopentadien mit t-Butylhypochlorit (Vers. 17) führte zur Bildung eines KCl-Niederschlags und zu einer p_H -Verschiebung. Um bis zur Zugabe der vollen Menge Hypochlorit (5 val) alkalisches Milieu zu erhalten, wurde noch weiteres Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Die Aufarbeitung ergab zwar auch hier eine geringe Menge eines leichtflüchtigen Produktes, daneben aber auch eine Substanz (Fraktion 17 b), deren Chlorgehalt (47,2 %) genau dem berechneten Wert für t-Butyltrichlorcyclopentadien entspricht. Dagegen stimmte das IR-Spektrum dieser Fraktion fast genau mit dem des t-Butylpentachlorcyclopentadiens aus Vers. 23 überein. Zusätzlich wies es jedoch noch einige relativ schwache Banden bei 8,85 - 9,25 μ auf, die auf Beimengungen von Methoxyderivaten deuten, so daß dadurch gezeigt werden konnte, daß es sich hier um ein Gemisch dieser Verbindungen handelt.

Bei der Umsetzung von Phenylcyclopentadien mit t-Butylhypochlorit (Vers. 18) begann die Abscheidung von KCl ebenfalls nach Zugabe

der halben Menge Hypochlorit (2,5 val). Die Aufarbeitung ergab jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute an Chlorierungsprodukten, während sich in starkem Maße Polymerisate gebildet hatten. Als Nebenprodukte wurden Benzylchlorid (aus dem zugefügten Toluol) und Diphenyl erhalten. In den Chlorierungsprodukten waren wiederum größere Anteile von Methoxyderivaten enthalten, jedoch wies die am stärksten chlorierte Fraktion (18 e) bereits einen Gehalt von 42,4 % Chlor auf. Die erhofften festen Chlorierungsprodukte wurden nicht gefunden.

Die beträchtliche Menge Diphenyl, die bei diesen Versuchen mit Phenylcyclopentadien erhalten wurde, kann nur aus einer Abspaltung des Phenylrestes durch das Hypochlorit herrühren. Eine derartige Wirkung - Abspaltung von positiven Gruppen durch "positives" Chlor - ist bereits früher beobachtet worden³⁶⁾. Als Folge der starken Elektronenaffinität des Cyclopentadienylringes ist es durchaus verständlich, daß der Phenylring hier der positivere Teil der Verbindung ist. Die Tatsache, daß sich dabei aus zwei Phenylresten Diphenyl gebildet hat, läßt gleichzeitig auf eine homolytische Spaltung, d. h. also auf einen radikalischen Mechanismus schließen.

3) Ergebnis

Auch bei der Umsetzung von Cyclopentadienen mit t-Butylhypochlorit in methanolischer KOH-Lösung erfolgt in beträchtlichem Umfang eine Substitution des Ringwasserstoffs durch Chlor. Als Nebenreaktion kommt es hier ebenfalls zur Bildung von niedrigsiedenden Stoffen mit relativ niedrigem Brechungsindex. Auch die nachträgliche Abspaltung von Chlor aus den bereits chlorierten Cyclopentadienen unter Bildung von Polychlormethoxycyclopentadienen konnte nicht ganz verhindert werden, doch ist sie immerhin geringer als bei der Verwendung von Natriummethylat. Die zahlreichen sehr ähnlichen Nebenprodukte erschwerten die Auftrennung der Verbindungen wiederum beträchtlich. Daher wurde hier von einer Reindarstellung der Alkylchlorcyclopentadiene abgesehen, da diese im nächsten Kapitel erfolgt.

D. Chlorierung substituierter Cyclopentadienylkalium-
verbindungen mit t-Butylhypochlorit

1) Vorversuch

Das Arbeiten mit Cyclopentadienylkaliumverbindungen erfordert große Sorgfalt, da diese Substanzen überaus sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Als Lösungsmittel mußte wieder abs. Toluol verwendet werden, da die hier eingehaltene Temperatur (-30°) weit unter dem Schmelzpunkt des Benzols liegt und andere Lösungsmittel nicht genügend indifferent gegenüber Kalium und t-Butylhypochlorit sind. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischungen muß damit gerechnet werden, daß noch überschüssiges Kalium vorhanden ist, das bei der Zersetzung mit Wasser zur Entzündung der Toluollösung führt. Deshalb wurde zunächst Cyclopentadienylkalium (0,1 M) in Gegenwart von überschüssigem Kalium (0,05 M) mit t-Butylhypochlorit unter Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit bei -30°C behandelt (Vers. 19). Die Reaktion verlief sehr heftig. Jeder Tropfen Hypochlorit bewirkte eine deutliche Temperaturerhöhung. Erst später ließ die Reaktion an Heftigkeit nach. Die Zugabe von mehr als 0,6 M Hypochlorit rief schließlich gar keine erkennbare Reaktion mehr hervor, obwohl noch hellglänzendes Kalium in der Reaktionsmischung erkennbar war. Bei der Zersetzung mit Wasser kam es wiederholt zur Entzündung, so daß unter ständiger Benutzung eines Feuerlöschers gearbeitet werden mußte. Es wurde auch versucht, diese Reaktion durch Eingießen in Alkohol zu mildern. Abgesehen davon, daß auch diese Mischung sich gelegentlich entzündete, mußte diese Lösung sofort mit verdünnter Salzsäure neutralisiert werden, um eine nachträgliche Chlorabspaltung durch Kaliumäthylat zu verhindern. Außerdem trennten sich die Phasen beim Ausschütteln mit Wasser sehr schwer, so daß doch die Zersetzung mit Wasser und anschließende Neutralisation vorgezogen wurden. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab dann in hinreichender Ausbeute C_5Cl_6 , obwohl ein Teil davon noch mit dem überschüssigen Kalium unter Verkohlung reagiert hatte. Als Nebenprodukt wurde Benzylchlorid gebildet, das trotz Anwesenheit von Kalium nicht zu Dibenzyl

(im Sinne einer Wurtz-Synthese) reagiert hatte.

2) Chlorierung von Methyl-, Äthyl-, t-Butyl-, Phenyl- und Diäthylcyclopentadienylkalium

Die Chlorierung der substituierten Cyclopentadienide verlief in den meisten Fällen ohne die geschilderten Komplikationen. Allerdings war die Reaktion beim Zutropfen des Hypochlorits anfangs so heftig, daß dieses lieber mit Toluol verdünnt wurde. Die Reaktionsprodukte waren jedoch auch hier keine reinen Verbindungen. Vielmehr bildeten sich Cyclopentadiene mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad, die erst durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation getrennt werden mußten. Als Nebenprodukt wurde (außer t-Butanol) nur Benzylchlorid gefunden. Additionsprodukte (Cyclopentenderivate) wurden ebenso wenig beobachtet wie eine nachträgliche Chlorabspaltung durch Kalium-t-butylat.

Aus der Umsetzung mit Methylcyclopentadien (Vers. 20) wurden Tetra- und Pentachlormethylcyclopentadien erhalten (s. a. IR-Spektren Nr. 1 u. 2). Möglicherweise wurde hierbei auch noch Trichlormethylcyclopentadien gebildet, doch konnte es nicht rein isoliert werden. Eine Wiederholung des Versuches mit der halben Menge Hypochlorit (Vers. 21) erbrachte keine wesentliche Anreicherung des weniger chlorierten Derivates.

Bei der Chlorierung des Äthylcyclopentadiens (Vers. 22) konnte die Aufarbeitung vereinfacht werden, indem das Kalium-t-butylat einfach abfiltriert wurde, so daß die nachfolgende Behandlung mit Wasser sich erübrigte. Bei den anderen Versuchsansätzen war ein so feiner Schlamm aus Butylat und Polymerisat entstanden, daß ein Filtrieren nicht möglich war. Durch fraktionierte Destillation konnte neben Äthylpenta- und Äthyltetrachlorcyclopentadien sogar ein Äthyltrichlorcyclopentadien (IR-Spektren Nr. 3-5) isoliert werden.

Beim t-Butylcyclopentadien (Vers. 23) wurden die Chlorierungsprodukte in besonders guter Ausbeute erhalten. Die Aufarbeitung ergab ein

ganzes Spektrum von Derivaten: Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlor-t-butylcyclopentadien, sowie ein kristallisiertes Produkt, das als Dimeres des Pentachlor-t-butylcyclopentadiens identifiziert wurde (IR-Spektren Nr. 6-10). Es stellte sich dabei die Frage, ob dieses Dimere erst beim Erhitzen des Pentachlorderivates entstanden war, oder ob das vorher dimerisierte t-Butylcyclopentadien auch noch chlorierbar ist. Schließlich war Ziegler und Mitarbeitern³⁷⁾ auch die Herstellung von Cyclopentadiennatrium aus Dicyclopentadien gelungen. Als hier eine Probe des Pentachlorderivats längere Zeit bei $+80^{\circ}$ erhitzt wurde, hatte sich daraus kein Dimeres gebildet. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch (Vers. 24) Di-t-butylidicyclopentadien mit einer Kaliumsuspension behandelt. Eine Umsetzung konnte dabei allerdings nicht beobachtet werden. Auch beim anschließenden Zutropfen von t-Butylhypochlorit wurde zunächst keine Reaktion bemerkt. Dann kam es jedoch zu einer sehr plötzlichen Reaktion und Erwärmung der Mischung trotz Außenkühlung von -30°C . Wie die Aufarbeitung zeigte, hatten sich neben Benzylchlorid nur noch polymere Produkte gebildet. Es kann daher festgestellt werden, daß sich das t-Butylpentachlorcyclopentadien bereits während der Chlorierung dimerisiert haben mußte, höchstens zu einem kleinen Teil vielleicht auch noch während der Aufarbeitung.

Auch das Phenylcyclopentadien wurde in dieser Weise chloriert (Vers. 25). Dabei traten zusätzliche Schwierigkeiten auf, weil es sich nur sehr schwer in sein Kaliumsalz überführen ließ. Wird Phenylcyclopentadien zu einer 60°C warmen Kaliumsuspension zugetropft, so kommt es nur zu einer geringen Gasentwicklung, während ein großer Teil der Verbindung zu einer braunen Schmiere polymerisiert. In einem ergänzenden Versuch wurde Phenylcyclopentadien bei -15°C zugetropft. Da gar keine Umsetzung zu beobachten war, wurde langsam erwärmt. Zu einer erkennbaren Reaktion kam es erst bei etwa $+10^{\circ}\text{C}$, wobei gleichzeitig auch wieder eine stärkere Polymerisation einsetzte. Die Ausbeute an Chlorierungsprodukten war in diesem zweiten Versuch jedenfalls überaus gering. Dagegen konnten aus dem ersten Versuch neben

Benzylchlorid und Diphenyl zwei chlorierte Verbindungen erhalten werden: Phenyltri- und Phenyltetrachlorcyclopentadien (IR-Spektren Nr. 12 u. 13). Die erhaltenen Mengen (beides Öle) waren sehr klein, so daß diese Verbindungen nicht völlig rein dargestellt werden konnten. Immerhin ist es auffällig, daß das Pentachlorderivat, das sonst als Hauptprodukt gebildet wurde, hier nicht festzustellen war.

Schließlich wurde noch gezeigt, daß auch Dialkylcyclopentadiene nach dieser Methode chloriert werden können. Als Beispiel dafür wurde das Diäthylcyclopentadien gewählt (Vers. 26). Die Bildung des Kaliumsalzes erfolgte hier wesentlich leichter als beim Phenylcyclopentadien. Als Hauptprodukt der Chlorierung wurde das Trichlorderivat erhalten, wenngleich auch noch beträchtliche Mengen des Tetra- und des Dichlorderivates gebildet wurden (IR-Spektren Nr. 14-16).

3) Ergebnis

Die Versuche haben gezeigt, daß die Umsetzung der Cyclopentadienylkaliumverbindungen mit t-Butylhypochlorit die beste Methode zur Chlorierung ist. Sie bietet gleichzeitig die Möglichkeit, auch Derivate mit geringerem Chlorierungsgrad bis herab zum Dichlorderivat herzustellen. Eine Übersicht über die hier erhaltenen Verbindungen wird in Tabelle 2 gegeben. Die einzige technische Schwierigkeit besteht in der späteren Auftrennung der so erhaltenen Gemische aus den chlorierten Cyclopentadienen. Als Nebenprodukt wurde lediglich Benzylchlorid gebildet. Additionsprodukte von Hypochlorit an die Doppelbindungen der Cyclopentadiene wurden gar nicht gefunden. Auch die nachträgliche Abspaltung von Chlor durch Kalium-t-butylat konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 2: Übersicht über die substituierten Chlorcyclopentadiene aus den Versuchen 20 - 26

Cyclopentadien	KP/Torr	n_D^{20}	IR-Spektrum
Methyltetrachlorcyclop.	42,5°/0,4	1,5342	1
Methylpentachlorcyclop.	61,5°/0,4	1,5486	2
Äthyltrichlorcyclop.	40°/0,4	1,5203	3
Äthyltetrachlorcyclop.	58°/0,4	1,5315	4
Äthylpentachlorcyclop.	65°/0,4	1,5422	5
t-Butyldichlorcyclop.	55-57°/0,4	1,5135	6
t-Butyltrichlorcyclop.	66-68°/0,4	1,5225	7
t-Butyltetrachlorcyclop.	72°/0,4	1,5315	8
t-Butylpentachlorcyclop.	86-87°/0,4	1,5438	9
(dim. t-Butylpentachlorcyclop.)	(FP:60,5°)	-	10
Phenyltrichlorcyclop.	126-127°/0,4	1,6013	12
Phenyltetrachlorcyclop.	133-135°/0,4	1,6084	13
Diäthylchlorcyclop.	47°/0,2	1,5062	14
Diäthyltrichlorcyclop.	59-60°/0,2	1,5152	15
Diäthyltetrachlorcyclop.	70-71°/0,2	1,5223	16

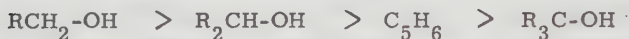
E. Theoretische Betrachtungen

1) Acidität der Cyclopentadiene

Aus den vorliegenden Ergebnissen muß geschlossen werden, daß die Bildung des Cyclopentadienylanions im Sinne von



notwendige Voraussetzung für eine substituierende Chlorierung der Cyclopentadiene ist. Nach der Aciditätsreihe von Ziegler³⁷⁾ weist das Cyclopentadien selbst eine beachtliche Acidität auf, die noch über der des t-Butanols liegt:



Während das Gleichgewicht in Gl. 24 durch stärkere "Säuren", also z.B. schon durch primäre Alkohole oder Carbonsäuren, nach links verschoben wird, läßt es sich durch das Arbeiten im alkalischen Milieu soweit nach rechts verschieben, daß es mit Hypochlorit zu einer Chlorierung kommt. Nachdem diese Chlorierung in einem Molekül einmal begonnen hat, durchläuft sie gleich beschleunigt die weiteren Zwischenstufen bis zum Hexachlorcyclopentadien. Das erklärt sich aus der starken Beeinflussung der Elektronenverteilung durch das erste in den Cyclopentadienylring eingetretene Chloratom. Wegen dessen starker Elektronegativität kommt es zu einer kräftigen Anziehung der Elektronen, die als induktiver Effekt (-I-Effekt) bezeichnet wird. Das führt zu einer Lockerung der übrigen Wasserstoffatome und damit zu einer erhöhten Acidität des Monochlorcyclopentadiens. Dadurch schreitet die weitere Chlorierung so rasch voran, daß sich die Zwischenstufen in keinem Versuch isolieren ließen. Lediglich das Pentachlorcyclopentadien wurde als Nebenprodukt erhalten.

Der Eintritt eines Alkylsubstituenten in den Cyclopentadienring bewirkt ebenfalls einen induktiven Effekt. Da diese Gruppen jedoch eine geringere Anziehungskraft auf die Elektronen ausüben, als das Wasserstoff-

atom, kommt es hier zu einem +I-Effekt, durch den die Acidität der Alkylcyclopentadiene herabgesetzt wird. Dieser Einfluß verhindert beispielsweise die Chlorierung durch wäßrige Natriumhypochloritlösungen, die beim Cyclopentadien selbst noch möglich ist, zumal die geringere Acidität vermutlich auch eine geringere Löslichkeit in der wäßrigen Phase bedingt. Dieser letztere Faktor wurde bei den hier durchgeführten Versuchen ausgeschaltet, indem durch Lösen in Methanol und Verwendung eines organischen Hypochlorits in einem homogenen System gearbeitet wurde. Durch die Anwesenheit des stärker basischen Natriummethylats gelang es nunmehr, das Gleichgewicht in Gl. 24 auch für die Alkylcyclopentadiene soweit nach rechts zu verschieben, daß eine ausreichende Konzentration an Cyclopentadienylanionen erreicht wird. Unter diesen Bedingungen gelang die Substitution des Ringwasserstoffs durch Chlor. Wenngleich eine genaue Bestimmung der hierbei gebildeten Verbindungen nicht möglich war, so ging aus den IR-Spektren der einzelnen Fraktionen doch hervor, daß überwiegend alle fünf, zumindest aber vier H-Atome des Cyclopentadienringes durch Chlor ersetzt worden waren. Durch den Eintritt eines Chloratoms in den Ring wurde der +I-Effekt der Alkylsubstituenten infolge des wesentlich stärkeren -I-Effektes des Chlors also weitgehend überdeckt.

Ähnlich lagen die Verhältnisse beim Arbeiten in methanolischer KOH. Durch die größere elektropositive Wirkung des Kaliums gegenüber dem Natrium zeigte sich bei diesen Versuchen eine etwas verstärkte Bildung des Cyclopentadienylanions und damit auch eine größere Ausbeute an Chlorierungsprodukten. Dieser Unterschied war jedoch nur sehr gering.

In der darauffolgenden Versuchsserie wurde schließlich direkt von den Cyclopentadienylkaliumverbindungen ausgegangen. Die Reaktion nach Gl. 24 wurde jetzt durch die Entwicklung von Wasserstoff analog Gl. 3 einseitig nach rechts verlagert. Bei der Herstellung dieser Kaliumverbindungen trat der oben geschilderte +I-Effekt sehr deutlich in Erscheinung, da die Alkylcyclopentadiene wesentlich langsamer und erst bei etwa 60°C mit elementarem Kalium reagierten. Die geringste Acidität

wies das Phenylcyclopentadien auf, das sich selbst bei 60-70°C nur überaus langsam mit Kalium umsetzte, so daß die Polymerisation bei dieser Temperatur schneller erfolgte.

2) Konkurrenz zwischen ionischem und radikalischem

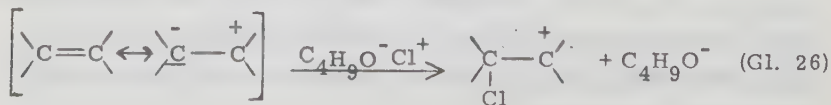
Reaktionsmechanismus

Als Ester der unterchlorigen Säure gehört das t-Butylhypochlorit zu den Verbindungen mit "positivem Halogen" ¹⁹⁾, zu denen u. a. auch Acylhypochlorite, N-Bromsuccinimid, N-Chlorverbindungen, Dichloracetylen, Chlornitromethane und Chlormalonsäureester gezählt werden. In diesen Verbindungen ist das Chlor an stark negative Reste gebunden, die das Bindungselektronenpaar so sehr beanspruchen, daß sich am Chloratom ein Elektronensextett ausbilden kann und dieses somit kationischen Charakter erhält. Das führt zwar nicht zur Bildung freier Cl^+ -Kationen (nur freie J^+ -Kationen sind bisher bekannt ³⁸⁾), jedoch können diese sehr wohl im Übergangszustand gebildet werden, speziell wenn dieser Übergangszustand in polaren Lösungsmitteln durch Solvation stabilisiert wird. Auch die Tatsache, daß bei den Umsetzungen des t-Butylhypochlorits die Bindung zwischen t-Butylgruppe und Sauerstoffatom stets erhalten bleibt (bewiesen durch Isotopenversuche mit O^{18} , s. a. ³⁹⁾), wurde als Beweis für die Bildung von Chlorkationen angesehen. Auf Grund dieses Verhaltens wurde für die Reaktionen eine Heterolyse des t-Butylhypochlorits

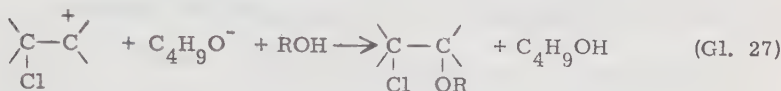


angenommen, die zu einem polaren Reaktionsmechanismus führt. Das weitere Geschehen wird dann durch einen elektrophilen Angriff des Chlors gekennzeichnet.

Nach einem derartigen Mechanismus ist z. B. die Addition von Hypochlorit an olefinische Doppelbindungen durch die Gleichungen 26/27 zu beschreiben:

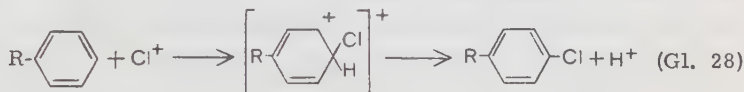


Dabei tritt nun in Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Säuren an Stelle des t-Butoxyanions der entsprechende Rest des Lösungsmittels⁴⁰⁾:

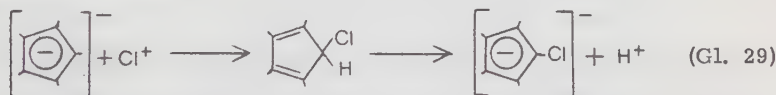


R = H, Alkyl, Acyl

Ebenfalls nach einem elektrophilen Mechanismus ist t-Butylhypochlorit auch in der Lage, aromatische Kohlenwasserstoffe im Kern zu chlorieren:



Da das Cyclopentadienylanion ebenfalls "aromatischen" Charakter besitzt, lag es nahe, auch für diese Chlorierung eine elektrophile Substitution anzunehmen:



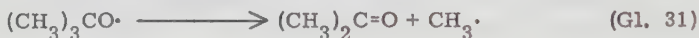
Gegen einen solchen Reaktionsablauf spricht jedoch die Bildung von Benzylchlorid, die hier bei allen Chlorierungen in Toluol als Nebenprodukt erhalten wurde; denn die Chlorierung des Toluols in der Seitenkette beweist einen radikalischen Mechanismus. Ebenso wie etwa bei der Chlorierung von Olefinen mit elementarem Chlor^{41, 42 a)} taucht also auch hier eine Konkurrenz zwischen einem ionischen und einem radikalischen Reaktionsablauf auf.

Dem chemischen Verhalten der "positiven Halogenverbindungen", darunter vor allem dem t-Butylhypochlorit, hat C. Walling eine Reihe von Arbeiten gewidmet³³⁾. Der wirkliche Charakter dieser Reaktionen ist aber bis heute noch nicht völlig geklärt, zumal sich im Verhalten eine sehr starke Abhängigkeit vom jeweiligen Lösungsmittel und vom Substrat gezeigt hat. Es wurde jedoch bewiesen, daß die Reaktionen des

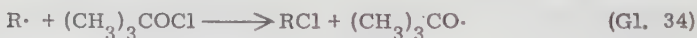
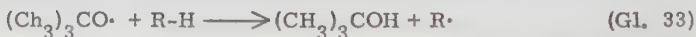
t-Butylhypochlorits mit Olefinen im Wesentlichen nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen - selbst im Dunkeln und in der Kälte, wie z. B. auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen. Als Initialprozeß wird die Homolyse des t-Butylhypochlorits angesehen



deren Aktivierungsenergie durch Substrate mit H-aciden Stoffen, durch Verbindungen mit großer Elektronenverfügbarkeit (Olefine), in einzelnen Fällen auch durch Solvation aufgebracht wird ^{33 d)}. Die t-Butoxyradikale unterliegen dann entweder einer β -Spaltung (wie z. B. beim Selbstzerfall), die zu Aceton und Methylchlorid führt ^{33 b, c)}:



oder sie greifen das Substrat an und leiten somit die Chlorierung ein:



Für eine β -Spaltung des t-Butoxyradikals nach Gl. 32 erbrachten die hier durchgeführten Versuche keine Anhaltspunkte, da in den Reaktionsprodukten kein Aceton gefunden wurde. Es wäre höchstens noch denkbar, daß das gebildete Aceton sofort mit den Cyclopentadienen nach Gl. 2 zum Dimethylfulven reagiert hätte. Die einzigen Anzeichen dafür wären dann in der Rotfärbung der Rohprodukte zu sehen; denn es konnten niemals Fulvene isoliert werden.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei den hier beschriebenen Versuchen wurden alle Cyclopentadienylkaliumverbindungen und auch einzelne Cyclopentadiene in methanolischer KOH nach der Methode der konkurrierenden Chlorierung in Gegenwart von Toluol chloriert. Die Bildung von Benzylchlorid bewies auch bei der Chlorierung in Methanol (Vers. 8, 15 b, 18) einen überwiegend radikalischen Reaktionsablauf.

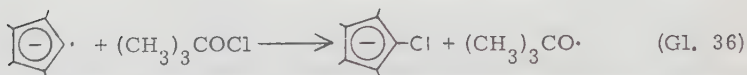
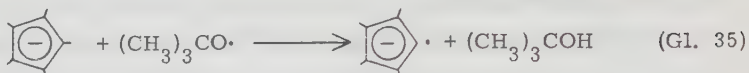
Dagegen wurde bei der Behandlung von methanolischer KOH mit t-Butylhypochlorit in Gegenwart von Toluol gar kein Benzylchlorid gefunden, wohl aber eine geringe Menge Chlortoluol (Vers. 3 b). Offensichtlich läuft diese Oxydation des Methanols also ohne Beteiligung von Radikalen nach einem polaren Mechanismus ab.

Schließlich wurde noch geprüft, ob sich unter geeigneten Bedingungen eine elektrophile Substitution erzwingen ließe. Dazu wurde die Chlorierung von Methylcyclopentadien in methanolischer KOH unter Zusatz einer Eisenverbindung als Katalysator im Dunkeln und in der Kälte vorgenommen (Vers. 15 c). Zur Kontrolle des Reaktionsmechanismus wurde noch Toluol zugefügt. Anders als beim analogen Versuch ohne Katalysator (Vers. 15 b) kam es jetzt erst nach Zugabe von 3,7 val Hypochlorit zur Neutralisation des Hydroxyds. Als Folge davon war auch die erzielte Ausbeute etwas größer. Die Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte des Methylcyclopentadiens war jedoch durch den Katalysator nicht verändert worden. Aus dem zugesetzten Toluol wurde diesmal im Gegensatz zu Vers. 15 b kein Benzylchlorid gebildet. Das zeigt, daß es wirklich nicht zu einer Radikalreaktion gekommen war. Zwar wurde auch kein Chlortoluol gefunden, doch liegt das vermutlich daran, daß das Methylcyclopentadien hier bei der Konkurrenz um die Chlorierung wesentlich leichter reagiert als der Benzolkern. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Chlorierung der Cyclopentadiene mit t-Butylhypochlorid sowohl nach einem elektrophilen als auch nach einem radikalischen Mechanismus erfolgen kann. Eine Unterscheidung auf Grund der Chlorierungsprodukte des Cyclopentadiens war hier nicht möglich. Die Bildung des Benzylchlorids wird jedoch als Beweis dafür angesehen, daß die spontane Chlorierung überwiegend durch Radikale erfolgt.

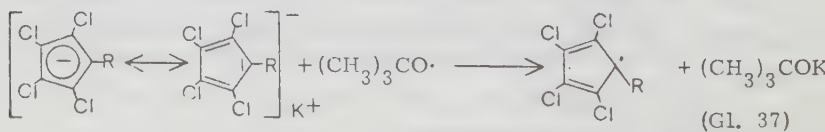
3) Chlorierung der Cyclopentadiene

Die eigentliche Chlorierung des Cyclopentadienylanions wird analog Gl. 33 durch den Angriff eines t-Butoxyradikals auf ein H-Atom des Anions eingeleitet. Das dabei gebildete Radikal reagiert dann mit wei-

terem Hypochlorit und setzt so die Radikalkette fort:

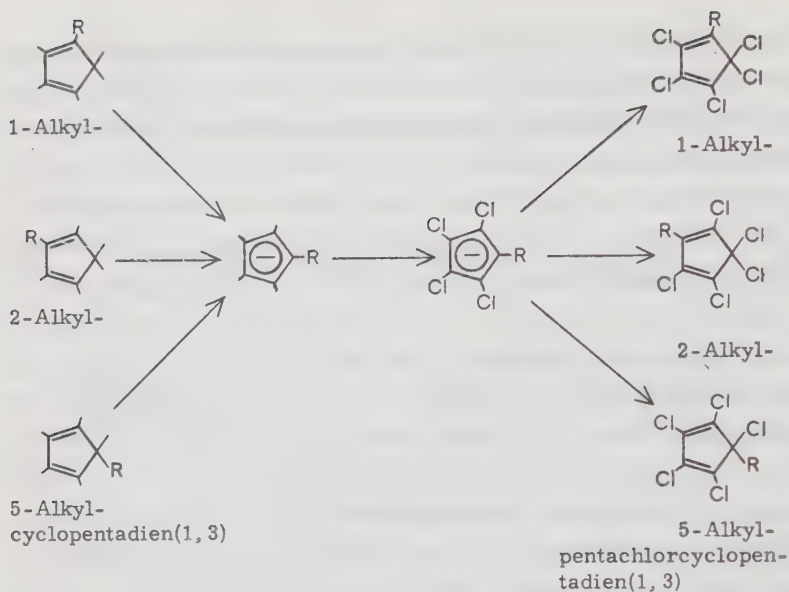


Ein Kettenabbruch tritt erst durch die Reaktion eines dieser Radikale mit einem Chlorradikal ein. Durch den Eintritt eines Chloratoms in den Cyclopentadienylring wird der +I-Effekt des Alkylrestes - wie schon auf S. 37 erwähnt - überkompensiert, so daß die Acidität dieses Anions steigt. Dadurch steigt aber auch die Chlorierbarkeit bis zur Bildung eines Tetrachlorderivates. Fraglich bleibt nur noch, wie die Einführung des letzten Chloratoms erfolgt, da dann kein H-Atom mehr für die Abspaltung zur Verfügung steht, sondern lediglich ein Kaliumion. Zumindest für die Versuche mit den Kaliumcyclopentadieniden kann ausgeschlossen werden, daß dieses mit irgendwelchen Chlorionen unter KCl-Bildung reagiert. Eine Titration zeigte, daß fast alles eingesetzte Kalium in basischer Form (offensichtlich also als Kalium-t-butyilat) vorlag. Es ist jedoch bekannt, daß der Angriff des t-Butoxyradikals besonders auf die Systeme mit hoher Elektronenverfügbarkeit erfolgt. So wird vermutlich die Einführung des letzten Chloratoms auf diesem Wege eingeleitet:



Dieser Reaktionsablauf würde auch den unterschiedlichen Chlorierungsgrad der einzelnen Verbindungen erklären. Beim Cyclopentadien selbst und beim Methylcyclopentadien erfolgt die Abspaltung überwiegend erst nach vollständiger Chlorierung, nur zu einem Teil auch bei Existenz eines H-Atoms im Ring. Weniger stark chlorierte Produkte konnten hier nicht erhalten werden. Auch durch eine Verringerung der Menge an t-Butylhypochlorit konnte dieses Verhalten nicht beeinflusst werden (s. a. Vers. 21). Durch ihren +I-Effekt leisten jedoch auch die Alkylsubstituenten einen Beitrag zur Elektronenbeweglichkeit. Dadurch wird eine Reaktion analog Gl. 38 beim Äthylcyclopentadien bereits nach der Einführung von zwei Chloratomen möglich, beim Diäthyl- und beim t-Butylcyclopentadien sogar schon nach dem ersten Chloratom. Hier konnten also bereits Dichlorcyclopentadiene erhalten werden, wenngleich auch vornehmlich ein höherer Chlorierungsgrad erreicht wurde. Beim Phenylcyclopentadien ist der geschilderte Effekt schließlich so stark, daß überhaupt kein Pentachlorderivat mehr gebildet wurde. Ähnlich wie hier wird auch bei der Chlorierung in alkalischem Methanol die Substitution des letzten H-Atoms erfolgen, wenngleich dabei nicht alle hier aufgezählten Produkte einzeln isoliert wurden.

Die Frage nach der Stellung des Alkylrestes in den Pentachlorcyclopentadienen oder in den weniger chlorierten Verbindungen läßt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht beantworten. Da die Chlorierung am Cyclopentadienylanion stattfindet, in dem die Doppelbindungen ja nicht mehr lokalisiert sind, hängt die Stellung des Alkylrestes auch nicht von der Isomerenverteilung im Ausgangsprodukt ab:



(Gl. 39)

Möglicherweise sind aber auch die Chlorierungsprodukte Gemische aus den verschiedenen Isomeren. Wie in Abschnitt 5 dieses Kapitels dargelegt wird, können auch aus der nachträglichen Chlorabspaltung keine Schlüsse auf die ursprüngliche Stellung der Substituenten gezogen werden.

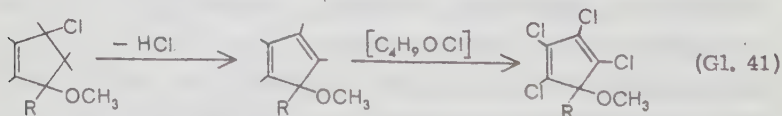
Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß bei den Versuchen stets nur eine Chlorierung des Cyclopentadienringes erfolgte, niemals eine Substitution in der Alkylgruppe. Damit ergibt sich ein sehr wesentlicher Unterschied zur Chlorierung echter aromatischer Systeme: Während unter denselben Bedingungen Alkylbenzole in der Seitenkette chloriert werden, wurde beim "aromatischen" Alkylcyclopentadienylanion nur eine Kernchlorierung beobachtet.

4) Addition von Hypochlorit an Cyclopentadiene

Bei der Chlorierung in methanolischer Alkalilösung wurden stets noch Fraktionen mit niedrigem Brechungsindex (1,47 - 1,48) und geringem

gewendet werden, da zugesetztes Toluol bei der Reaktion unverändert blieb (Vers. 30 b). Läßt man das t-Butylhypochlorit jedoch in der Dunkelheit und in der Kälte auf Cyclopentadien in Methanol einwirken (Vers. 30 c), so bleibt zunächst jede Reaktion aus. Erst bei späterem Lichtzutritt kommt es nach einiger Verzögerung zu einer sehr heftigen Reaktion. Dieses Verhalten (Induktionsperiode) beweist recht deutlich einen radikalischen Ablauf. Andererseits ließ sich durch Zugabe eines Katalysators (Eisensalze) auch in der Kälte und im Dunkeln eine Addition herbeiführen (Vers. 30 d), bei der das gleiche Produkt gebildet wurde. Da diese Bedingungen einen polaren Mechanismus bewirken, kann festgestellt werden, daß die Addition von Hypochlorit an Cyclopentadiene sowohl über einen radikalischen als auch über einen elektrophilen Weg erfolgen kann, wobei in beiden Fällen die gleichen Produkte (3-Chlor-5-methoxycyclopenten) gebildet werden. Die spontane Reaktion bei Lichtzutritt (Vers. 27-29) läuft jedoch offensichtlich nach einem radikalischen Mechanismus ab.

Es mußte nun allerdings noch geprüft werden, ob aus dem nach Gl. 40 gebildeten Chlorcyclopentenyl-methyläther durch Umsetzung mit Methylat HCl abgespalten werden konnte. Dadurch würde wieder das Cyclopentadiensystem entstehen, das später durch Hypochlorit zu einem Alkylmethoxytetrachlorcyclopentadien chloriert werden könnte, wie in Gl. 41 schematisch gezeigt wird:



Daher wurde das 3-Chlor-5-methoxycyclopenten aus den vorangegangenen Versuchen in methanolischer KOH erneut mit t-Butylhypochlorit behandelt (Vers. 31). Es kam jedoch nur während der Zugabe von einem Äquivalent Hypochlorit zu einer merklichen Umsetzung. Das so gebildete Produkt zeigte in seinen Eigenschaften (IR-Spektrum, Analyse, chem. Verhalten), daß es sich hier um ein Cyclopentanderivat (Dichlordimethoxycyclopentan) handelt. Die weitere Umsetzung hat also

nur zu einer erneuten Addition an die zweite Doppelbindung geführt.

Es kann daher mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß die Chlorierung der Cyclopentadiene über eine primäre Addition an die Doppelbindungen erfolgt. Das Auftreten von Additionsprodukten neben den Substitutionsprodukten bei der Chlorierung in alkalischem Methanol zeigt, daß das Gleichgewicht in Gl. 24 überwiegend nach rechts verlagert ist, daß daneben aber noch genügend undissoziiertes Alkylcyclopentadien vorliegt, das dann im Sinne einer Addition reagiert.

5) Chlorabspaltung aus den chlorierten Cyclopentadienen

Die Produkte aus der Chlorierung in methanolischer Natriummethylat- bzw. KOH-Lösung waren noch stets durch Methoxyderivate verunreinigt, deren Reindarstellung weder durch fraktionierte Destillation noch durch Säulenchromatographie gelang. Da die Spektren dieser Substanzen auf eine große Ähnlichkeit mit den Alkylpentachlorcyclopentadienen hinweisen, wird ihre Bildung durch nachträgliche Chlorabspaltung analog Gl. 7 erklärt.

Als Beweis hierfür wurde eine Versuchsreihe angesetzt, bei der die reinen Alkylpentachlorcyclopentadiene aus den Versuchen 21-23 bei verschiedenen Temperaturen mit methanolischer KOH-Lösung behandelt wurden (Vers. 32-35). Aus dem KOH-Verbrauch und aus der gebildeten Menge an Methoxyderivaten (durch Interpolation der Brechungsindices der Reaktionsprodukte ermittelt) wurde der Grad der Chlorabspaltung bestimmt (s. Abb. 2). Alle drei Verbindungen reagierten zunächst unter Grünfärbung, die beim Methyl- und Äthylpentachlorcyclopentadien rasch in Braunfärbung (Zersetzung) überging. Dadurch war der KOH-Verbrauch meist höher als aus den Reaktionsprodukten zu schließen war. Diese Differenz war beim Methylderivat besonders groß, beim Äthylderivat etwas geringer. Dagegen war beim t-Butylpentachlorcyclopentadien praktisch keine Differenz, d. h. keine Zersetzung festzustellen. Während C_5Cl_6 sehr rasch zum Dimethoxytetra-chlorcyclopentadien reagierte, enthielten die Reaktionsprodukte in den anderen Versuchen stets noch unverändertes Ausgangsprodukt, das

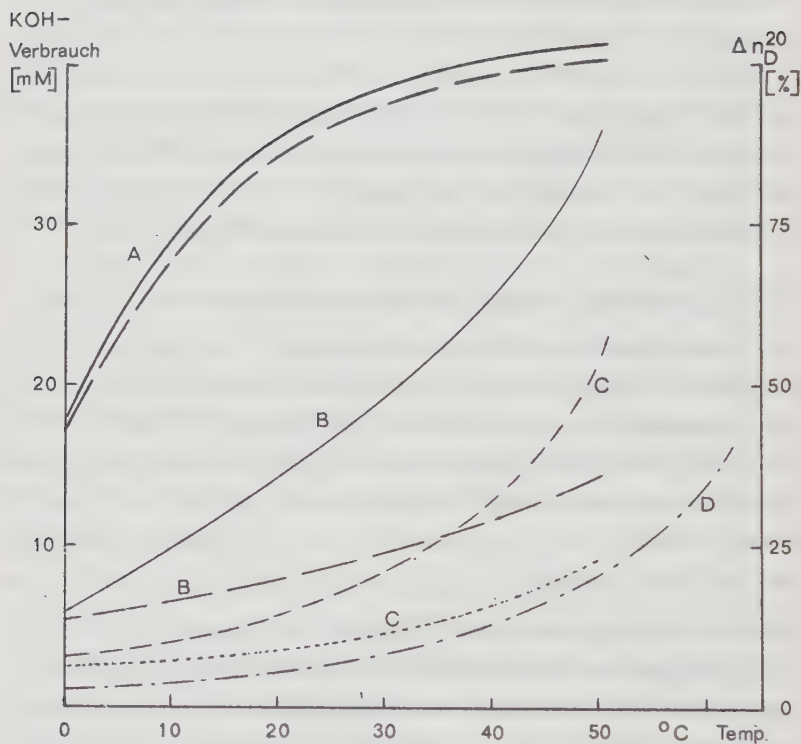
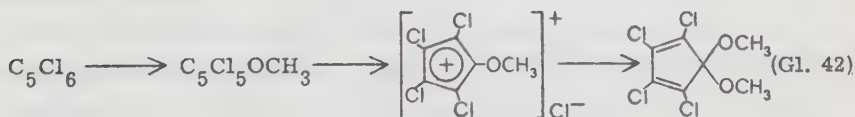


Abb. 2: Chlorabspaltung aus Alkylpentachlorcyclopentadienen
(C_5Cl_5R) durch methanolische KOH

	KOH-Verbrauch	Dimethoxyderivat
A: Hexachlorcyclopentadien	—————	—————
B: Methylpentachlorcyclopentadien	—————	—————
C: Äthylpentachlorcyclopentadien	- - - - -	
D: t-Butylpentachlorcyclopentadien	—————	—————

sich von den Methoxyderivaten nicht vollständig abtrennen ließ. Die IR-Spektren dieser Fraktionen (Nr. 22-24) stimmten jedoch recht gut mit den entsprechenden Spektren aus den Versuchen 5-18 überein. Damit konnte die Bildung dieser Nebenprodukte als nachträgliche Chlorabspaltung aus den Pentachlorverbindungen bewiesen werden. Eine genaue Identifizierung des Reaktionsproduktes war nur beim t-Butylpentachlorcyclopentadien möglich. Hier wurden farblose Kristalle isoliert, die als dimeres Dimethoxy-t-butyl-trichlor-cyclopentadien erkannt wurden.

Die Abspaltung von Chlor durch Alkali wird eindeutig als nucleophile Substitution beschrieben ^{42 b)}. Die Entscheidung, ob es sich hier um eine monomolekulare (S_N1) oder bimolekulare (S_N2) Reaktion handelt, ist jedoch nur durch kinetische Messungen zu treffen. Auf Grund solcher Untersuchungen kam McBee ^{25 e)} zu dem Schluß, daß die Abspaltung des ersten Chloratoms aus dem C_5Cl_6 nach einem S_N2 -Mechanismus verläuft. Das zunächst gebildete Methoxypentachlorcyclopentadien konnte niemals gefunden werden. Es spaltet mit unmeßbar großer Geschwindigkeit das zweite Chloratom nach einem S_N1 -Mechanismus ab. Dabei wird im Übergangszustand ein Carbonium-Ion gebildet, in dem die Methoxygruppe eine zusätzliche Resonanzstabilisierung bewirkt:



Auch die hier durchgeführten Versuche (Vers. 2, 14) haben diesen Weg bestätigt (s. Abb. 1).

Dagegen sind die Verhältnisse bei den Alkylpentachlorcyclopentadienen wegen der ungeklärten Isomerenzusammensetzung (s. a. Gl. 39) wesentlich unübersichtlicher. Das in Vers. 35 d isolierte Produkt zeigt, daß es auch hier zur Substitution von zwei Chloratomen durch Methoxygruppen kommt, die wahrscheinlich beide in 5-Stellung stehen. Es wird daher angenommen, daß der Mechanismus dieser Chlorabspaltung eben-

falls dem obigen Schema (Gl. 42) entspricht. Durch das als Übergangszustand gebildete Carbonium-Ion läßt sich aus dem Dimethoxyderivat auch kein Rückschluß auf die ursprüngliche Stellung der Alkylsubstituenten ziehen.

Es ist bekannt, daß die S_N2 -Reaktion im Gegensatz zur monomolekularen Reaktion durch Alkylgruppen sowohl in α - als auch in β -Stellung verlangsamt wird ^{42b)}. Dieser Effekt wurde auch hier deutlich beobachtet (s. Abb. 2), so daß daher auf einen primären S_N2 -Mechanismus geschlossen wird. Zu einer endgültigen Aussage sind jedoch noch weitere Untersuchungen erforderlich.

6) Refraktometrische Untersuchungen

Bei den vielfach wiederholten fraktionierten Destillationen bewährte sich der Brechungsindex als wichtigste physikalische Konstante, zumal die Siedepunkte bei dem geringen Druck von 0,1 - 1,0 mmHg dicht beisammen liegen und infolge der geringen Substanzmengen auch nicht exakt zu bestimmen waren. Besonders zweckmäßig war die Verwendung dieser Konstanten außerdem wegen der Leichtigkeit, mit der man sie auch bei sehr kleinen Mengen schnell und genau mittels Abbe-Refraktometer bestimmen kann. Dagegen gelang es nicht, unter Benutzung der verschiedenen Formeln für die Molrefraktion ⁴³⁾ und der entsprechenden Atom- und Bindungsinkremente ⁴⁴⁾ den Brechungsindex zur Strukturaufklärung zu verwenden; denn schon ein Vergleich der berechneten und der empirischen Werte bei bekannten Verbindungen zeigte keinerlei Übereinstimmung. Hinzu kamen noch die Schwierigkeiten, die eine Dichtebestimmung bei so geringen Substanzmengen bereitet hätte. Daher wurde nun versucht, hier eine neue Beziehung zu finden, die es erlaubt, aus dem Brechungsindex auf die Verbindung zu schließen.

Der Brechungsindex n wird durch die Polarisierbarkeit der Substanz bedingt (s. Gleichung n. Lorenz-Lorentz u. a. ⁴³⁾). Bei der Anregung durch sichtbares Licht werden lediglich die Elektronen polarisiert. In der hier untersuchten Stoffklasse sind vor allem die Elektronen

der Doppelbindungen im Cyclopentadienring und die Elektronenhülle des Chloratoms sehr beweglich. Wählt man nun den Brechungsindex des jeweiligen Alkylcyclopentadiens als Bezugspunkt, so sollte der Brechungsindex direkt proportional zum Chlorgehalt (hier: in Gewichtsprozent) steigen. Beim Cyclopentadien selbst zeigte sich, daß auch die für das Pentachlor- und das Dimethoxytetrachlorcyclopentadien gefundenen Punkte auf der Verbindungsgeraden zwischen C_5H_6 und C_5Cl_6 liegen (s. Abb. 4). Demgegenüber ergeben sich für das Cyclopenten (B) und das Cyclopentenon (D) wesentliche Abweichungen von dieser Kurve, so daß mit Hilfe von Brechungsindex und Chlorgehalt bereits konkrete Aussagen über den Verbindungstyp möglich sind. Allerdings gelten diese Beziehungen für die Cyclopentene, Carbonylverbindungen u. ä. längst nicht mehr so gut, da hier noch andere Faktoren (vor allem die Stellungsisomerie) stark wirksam werden. Umgekehrt gestattet eine derartige Kurve aber auch Voraussagen über den Brechungsindex einer noch unbekannten Verbindung. Daher wurden auch von den anderen Alkylcyclopentadienen solche Kurven über die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt aufgestellt und mit Hilfe der empirisch gefundenen Werte korrigiert (s. Abb. 5-7).

Setzt man nun auch noch eine lineare Änderung des Brechungsindex n in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zweier Substanzen (n_1, n_2) voraus (in engen Bereichen stimmt das mit recht guter Annäherung), so kann man die prozentuale Zusammensetzung p_1 des Gemisches ungefähr berechnen. Es gilt dann lt. Abb. 3:

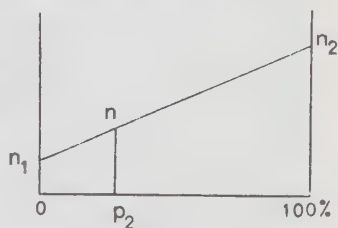


Abb. 3

$$p_2 = \frac{n - n_1}{n_2 - n_1} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 43})$$

Zur Überprüfung wurden aus C_5Cl_6 und Dimethoxytetrachlorcyclopentadien einige Mischungen bekannter Zusammensetzung hergestellt. Die daran gemessenen Brechungsindices entsprachen der Kurve A in Abb. 4 und zeigten damit, daß Gl. 43 hier auch für größere Bereiche in guter Annäherung gültig ist.

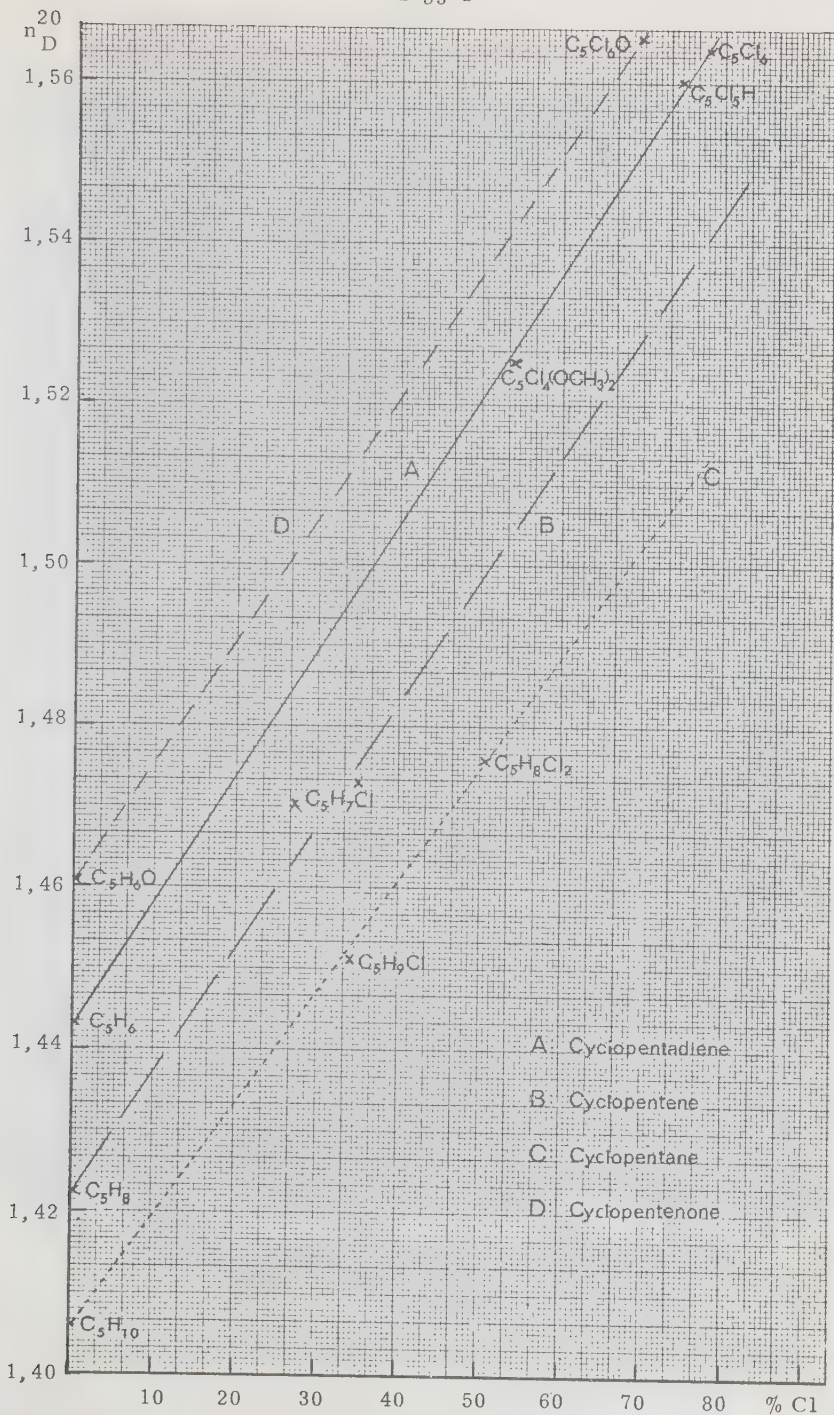


Abb. 4: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt

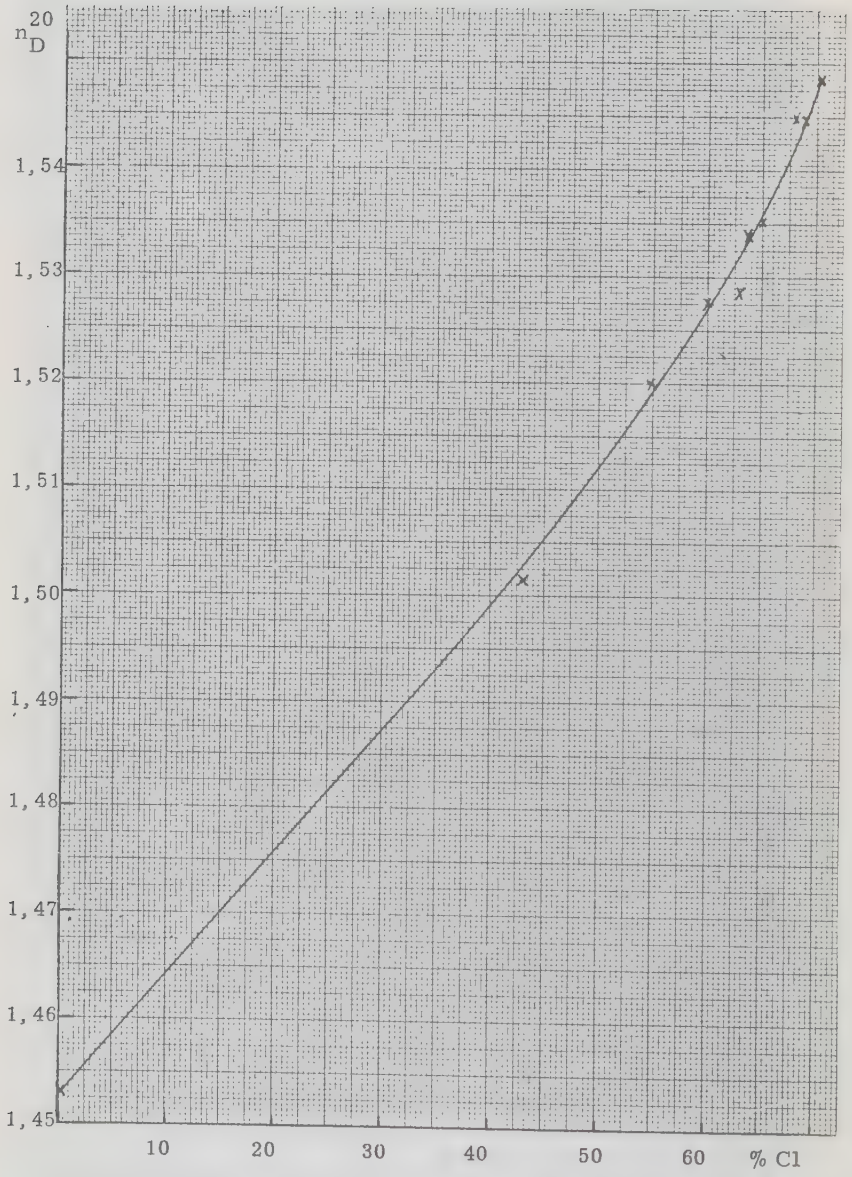


Abb. 5: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt der Methylcyclopentadiene

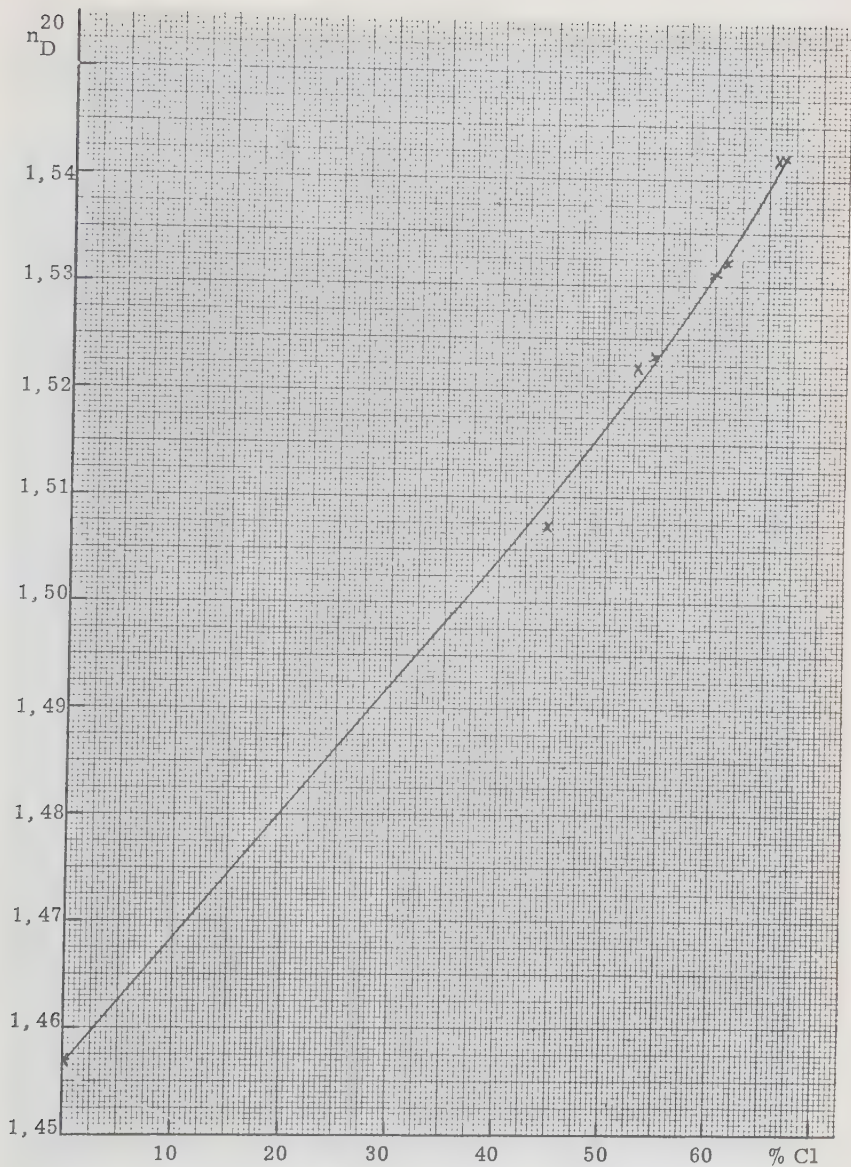


Abb. 6: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt der Äthylcyclopentadiene

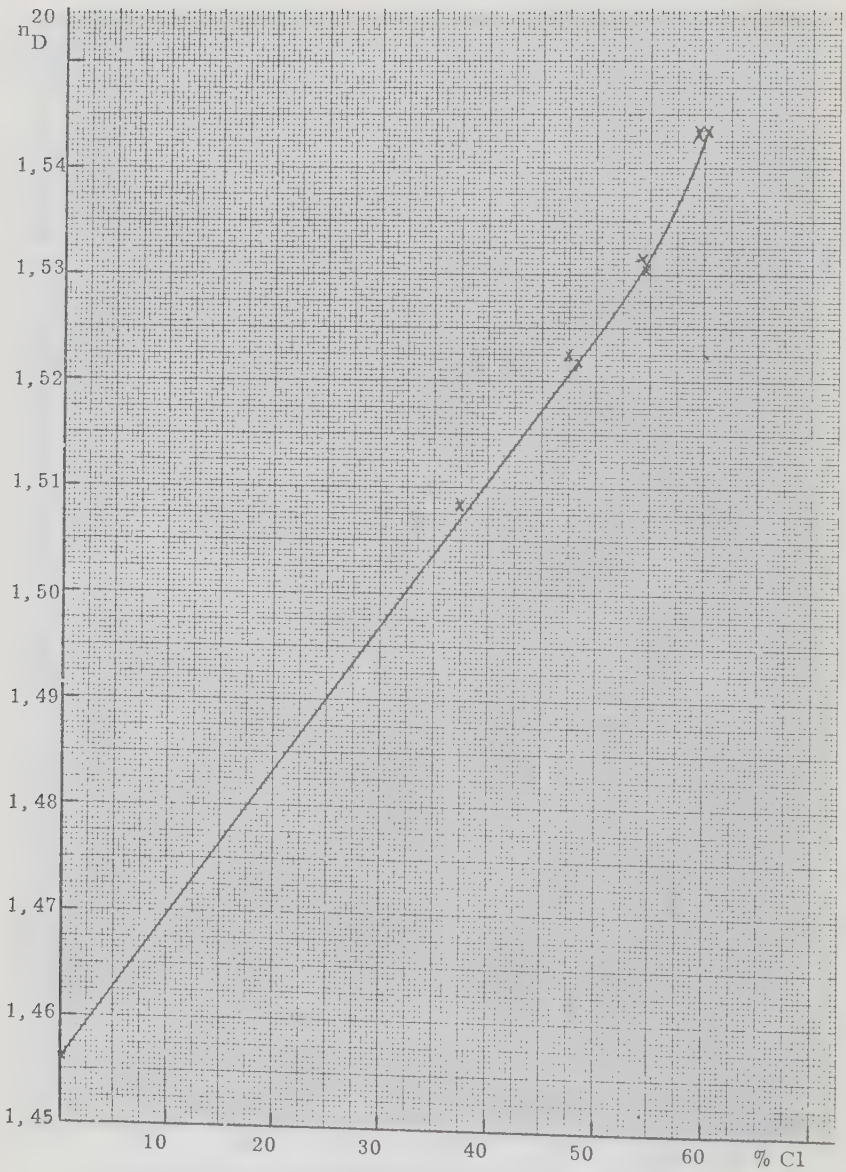


Abb. 7: Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt der t-Butylcyclopentadiene

F. Versuche zur Chlorierung von Ferrocen mit t-Butylhypochlorit

Besonders interessant erscheint auch die Frage nach dem Verhalten des Ferrocens gegenüber t-Butylhypochlorit. In den vorangegangenen Versuchen ist gezeigt worden, daß die Bildung des Cyclopentadienylanions notwendige Voraussetzung zur Chlorierung ist. Da dieses Anion mit seinen 6 π -Elektronen und der ebenen räumlichen Anordnung in beträchtlichem Maße aromatischen Charakter besitzt, könnte darin auch die eigentliche Ursache der leichten Chlorierbarkeit liegen. Unter diesen Bedingungen müßte das Ferrocen mit seinen ausgeprägten aromatischen Eigenschaften besonders leicht chloriert werden; denn auch hier liegt eine Cyclopentadienyl-Metall-Bindung vor, die jedoch - im Gegensatz zum Cyclopentadienylkalium - keinen ionischen Charakter besitzt.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Versuche zur Halogenierung von Ferrocen beschrieben^{9 a, 45, 46)}. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Einwirkung von Halogenen auf Ferrocen stets zu einer Oxydation führte, wobei die entsprechenden Ferriciniumsalze gebildet wurden. Unter der Einwirkung von weiterem Halogen kam es dann zur Abspaltung der Cyclopentadienylringe. Zumeist konnte nur Ferriciniumtetrahaloferrat(III) $[(C_5H_5)_2Fe]^+ [FeX_4]^-$ isoliert werden. Diese Verbindung erhält man auch bei der Behandlung von Ferrocen mit Eisen(III)-chlorid⁴⁵⁾ oder mit C_5Cl_6 ^{47, 48)}. Die direkte Einführung von Halogen in die Cyclopentadienylringe des Ferrocens ist bisher gar nicht gelungen, während auf indirektem Weg über Chlormercuriferrocene^{49, 50)} oder über Ferrocenboronsäuren⁵¹⁾ lediglich Mono- bzw. 1,1'-Dihalogenferrocen erhalten wurden.

In Versuch 36 wurde zunächst Ferrocen in Toluol gelöst und dann in der Kälte mit t-Butylhypochlorit versetzt. Da keine Reaktion zu erkennen war, wurde langsam erwärmt. Erst in der Umgebung des Nullpunktes bewirkte das Zutropfen eine leichte Erwärmung. Als diese Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt werden sollte, kam es zu einer starken Reaktion. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab jedoch,

daß etwa die Hälfte des eingesetzten Eisens als Ferriciniumtetrachloroferrat(III) vorlag, während die andere Hälfte in Form eines braunen Pulvers anfiel, vermutlich als Gemisch aus Hydroxyd und Chlorid. Es zeigte sich also, daß rund 75 % des Ferrocens unter Abspaltung der Cyclopentadienylringe reagiert hatten, jedoch ohne dabei C_5Cl_6 oder andere Derivate des Cyclopentadiens zu bilden. Statt dessen konnte nur ein viskoses dunkles Öl erhalten werden, das selbst bei einem Druck von 0,2 Torr bis 250° nicht siedete. Interessant war aber auch die Feststellung, daß hier neben Benzylchlorid noch größere Mengen Chlortoluol gebildet wurden. Während das Benzylchlorid durch einen radikalischen Mechanismus (vermutlich im Laufe der heftigen Reaktion) entstand, bewirkte das Eisen katalytisch über einen polaren Mechanismus eine Chlorierung des Benzolkerns.

Als nächstes wurde die Umsetzung in Gegenwart von methanolischer KOH vorgenommen (Vers. 37). Die genaue Beobachtung des Temperaturverlaufs ergab bei Zugabe von Hypochlorit im Molverhältnis 2:1 und 4:1 scharf abgegrenzte Temperaturerhöhungen (Abb. 8). Beim

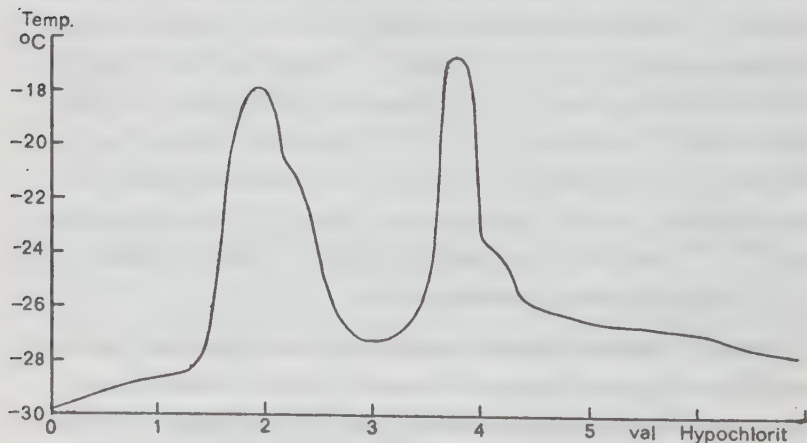


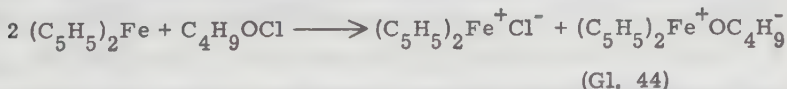
Abb. 8: Reaktion von t-Butylhypochlorit mit Ferrocen
Temperaturverlauf in Vers. 37

Einengen färbte sich das Reaktionsgemisch jedoch dunkel. Daher erfolgte die weitere Aufarbeitung durch Säulenchromatographie. Die in Abb. 9 wiedergegebene Verteilungskurve zeigt allerdings, daß eine überaus große Zahl von Verbindungen gebildet wurde, deren Identifizierung gar nicht möglich war. Es konnte aber gezeigt werden, daß das eingesetzte Eisen fast quantitativ in den wäßrigen Fraktionen enthalten war. Übrigens wurde aus dem Toluol diesmal überhaupt kein Benzylchlorid, sondern vornehmlich o-Chlortoluol gebildet. Dieser Versuch wurde in insgesamt vier Ansätzen wiederholt, ohne daß sich am Reaktionsablauf oder an den gebildeten Produkten etwas änderte.

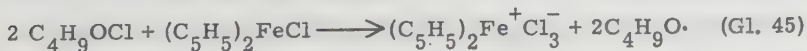
Um die Ursache der Temperaturerhöhungen zu ergründen, wurde in Versuch 38 die Zugabe von Hypochlorit nach dem Ende der ersten Erwärmung abgebrochen. Bei der Aufarbeitung wurde die Hälfte des Ferrocens (48mM) unverändert zurückerhalten, während ein kleiner Teil (7mM) als Ferriciniumsalz und der Rest in den Zersetzungsprodukten gefunden wurde (36mM). Auch hier wurden keine Derivate des Cyclopentadiens erhalten.

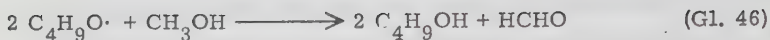
Das Ergebnis des Vers. 38 zeigt nun, daß die Reaktionswärme (Abb. 8) nicht auf die Reaktion von 1 M Ferrocen mit 2 M Hypochlorit zurückzuführen ist. Es hat vielmehr nur die halbe Menge des Ferrocens im Molverhältnis 1:4 mit Hypochlorit reagiert. Da aber nicht einzusehen ist, daß die restliche Hälfte des Ferrocens unangegriffen bleibt, wird versucht, das Reaktionsgeschehen in folgender Weise zu deuten:

Zunächst wird alles Ferrocen oxydiert, wobei jedoch die Hälfte zum Ferriciniumchlorid, die andere zum -t-butylat umgesetzt wird:



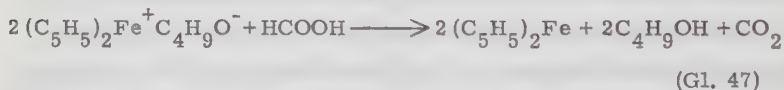
Das Ferriciniumchlorid wird dann durch weiteres Hypochlorit bis zum Ferriciniumtrichlorid chloriert (Gl. 45), während die t-Butoxyradikale Methanol oxydieren (Gl. 46):



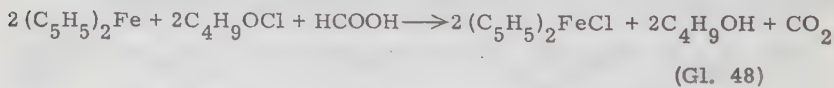


Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{FeX}_3$, wie sie in Gl. 45 auftauchen, sind bereits von Nesmejanov u. Mitarb. beschrieben⁴⁶⁾; Während sich das Trijodid erst bei 170° und das Tribromid bei $+20^\circ$ zersetzt, kann das recht instabile Trichlorid nur bei -30 bis -40° hergestellt werden. Daher wird also weitere Zugabe von Hypochlorit ebenso zur Zersetzung durch Abspaltung der Cyclopentadienylringe führen.

In den hier formulierten Gleichungen 44-46 reagieren 2 Mol Ferrocen mit 3 Mol t-Butylhypochlorit. Übertragen auf Vers. 37 (25 mM Ferrocen) werden bis hierher also 37,5 mM Hypochlorit benötigt. Erst von da an müßte bis zur Zugabe von insgesamt 50mM die Zersetzungsreaktion stattfinden, was durch die Temperaturkurve (Abb. 8) bestätigt wird. Die zweite Hälfte des Ferrocens in Form des Ferricinium-t-butylats würde in dem Maße, wie nach Gl. 46 Formaldehyd (oder als Folgeprodukt: Ameisensäure) gebildet wird, wieder zum Ferrocen reduziert:



In der zweiten Phase der Reaktion wird das restliche Ferrocen nun erneut durch das Hypochlorit oxydiert, diesmal jedoch nur zum Ferriciniumchlorid; denn durch die Anwesenheit der reduzierenden Verbindungen laufen Gl. 44 und Gl. 47 jetzt gleichzeitig ab:



Dann schließen sich daran wieder die Reaktionen nach Gl. 45 und Gl. 46 an, so daß nach Zugabe von insgesamt 87,5 mM Hypochlorit erneut die Zersetzungsreaktion einsetzt, die nach dem Verbrauch von 0,1 M abgeschlossen ist.

Eine Substitution der Cyclopentadienylringe konnte auch durch eine Behandlung des Ferrocens mit elementarem Kalium (Vers. 39) nicht er-

zielt werden, so daß die anschließende Reaktion mit t-Butylhypochlorit zu einem ähnlichen Ergebnis wie in den vorangegangenen Versuchen führte. Daher wurde im nächsten Versuch direkt vom Ferrocenyllithium⁵²⁾ ausgegangen. Durch Zugabe von t-Butylhypochlorit sollte das Lithium in dieser Verbindung durch Chlor ersetzt werden, um dann vielleicht eine weitere Chlorierung zu erreichen. Wie Vers. 41 zeigte, führte diese Umsetzung jedoch weder zum Chlorferrocen noch zu höheren Chlorierungsprodukten. Es fiel lediglich ein Gemisch aus Polymerisations- und Zersetzungsprodukten an.

Da das Ferrocen in den bisherigen Versuchen jeder Chlorierung durch eine Oxydation ausgewichen war, wurde auch noch ein Ferriciniumsalz der Behandlung mit t-Butylhypochlorit in methanolischer KOH unterworfen (Vers. 42). Auch hier wurde jedoch die Bindung zwischen dem Eisenatom und den Cyclopentadienringen zerstört, so daß das Eisen praktisch quantitativ als Hydroxyd bzw. Chlorid erhalten wurde. Die übrigen Reaktionsprodukte entsprachen dabei weitgehend den vorangegangenen Versuchen.

Als Ergebnis dieser Versuche muß festgestellt werden, daß auch mit Hilfe von t-Butylhypochlorit eine Chlorierung des Ferrocens nicht möglich ist. Eine Erklärung dafür liegt in der Tatsache, daß die Umsetzung mit t-Butylhypochlorit entweder durch einen Angriff des t-Butoxy-Radikals oder des Chlorkations beginnt. Dieser Angriff ist jedoch auf die Stelle der größten Elektronenverfügbarkeit gerichtet^{33 e)}, die in der Nähe des Eisenatoms liegt, zumal auch die Cyclopentadienylringe auf der Metallseite eine größere Elektronendichte aufweisen⁵³⁾. Hier wird der Angriff der t-Butoxy-Radikale auch später fortgesetzt, so daß dadurch die Bindungen zwischen dem Eisen und den Cyclopentadienringen getrennt werden. Dabei wird eine große Zahl unterschiedlicher Spaltprodukte gebildet, unter denen sich jedoch keine Cyclopentadien-derivate befinden.

Als Beweis für einen radikalischen Reaktionsmechanismus muß auch hier die Bildung von Benzylchlorid bei der Begleitreaktion mit Toluol

angesehen werden. Darüber hinaus wurde in den meisten Versuchen auch noch o- und p-Chlortoluol gefunden, was auf eine elektrophile Reaktion deutet. Aber auch nach einem polaren Mechanismus erfolgt durch Chlorkationen zunächst eine Oxydation des Ferrocens. Im Falle einer Chlorierung müßte danach eine elektrophile Substitution des Ferriciniumions folgen, die bisher noch nie erzielt werden konnte - nicht einmal unter sehr energischen Bedingungen ⁴⁵⁾.

IV. UMSETZUNG DES HEXACHLORCYCLOPENTADIENS MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN

Aus den Versuchen in unserem Institut ^{18 g, 26)} ging hervor, daß es bei der Behandlung von Hexachlorcyclopentadien (C_5Cl_6) mit sechs Äquivalenten Methylmagnesiumbromid u. a. zu einer "Umgrignardierung" kommt (Gl. 8). Während bei der Anwendung anderer Mengenverhältnisse nur Polymerisation und Zersetzung beobachtet wurden, können diese beim Verhältnis 6 : 1 wesentlich verringert, allerdings niemals ganz ausgeschaltet werden. Das so gebildete "Pentachlorcyclopentadienylmagnesiumbromid" reagiert mit Wasser unter Bildung von Pentachlorcyclopentadien, mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden Alkylchlorcyclopentadienen. Je nach Art dieses Substituenten kommt es dabei zur Einführung weiterer Alkylreste, so daß Mono-, Di- oder Trialkylchlorcyclopentadiene entstehen. Auf diesem Wege gelang die Darstellung von neun derartigen Alkylderivaten, wobei die Ausbeuten zwischen 20 und 50 % d. Th. lagen.

In den folgenden Versuchen wurde die Grignardmischung nun mit weiteren Verbindungen umgesetzt. Die daraus resultierenden Produkte sollten möglichst noch funktionelle Gruppen enthalten, da diese Chlorcyclopentadienderivate durch die Chlorierung mittels t-Butylhypochlorit nur schlecht zugänglich sind.

Die praktische Durchführung der Versuche erfolgte zumeist in Anlehnung an das Buch von M. S. Kharasch ⁵⁴⁾. In dieser ausführlichen Zusammenfassung sind zahlreiche präparative Vorschriften enthalten, so daß nur in Einzelfällen auf die Originalliteratur zurückgegriffen werden mußte.

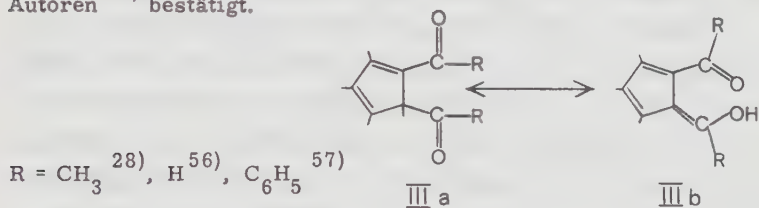
Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bereitete in den meisten Fällen sehr große experimentelle Schwierigkeiten, da stets große Mengen an Polymerisations- und Zersetzungsprodukten gebildet wurden. Es erforderte einen erheblichen Zeit- und Arbeitsaufwand, die teerartigen Schmierer auf geringe Mengen definierter Verbindungen zu un-

tersuchen, zumal diese Produkte häufig so unbeständig waren, daß sie sich bei der chromatographischen Auftrennung bereits auf der Säule zersetzten.

A. Umsetzung der Grignardmischung mit anderen Verbindungen

1) Umsetzung mit Säurechloriden

Die Umsetzung von Cyclopentadien-Natrium mit Acetylchlorid hatte bei früheren Untersuchungen in unserem Laboratorium ²⁸⁾ zu einem "o-Diacethylcyclopentadien" (III a) geführt. Auf Grund seines chemischen Verhaltens (Bildung eines Monosemicarbazons, Löslichkeit in Alkali) wurde jedoch gezeigt, daß diese Verbindung in Form ihres Monoenols (III b) vorliegt. Diese Struktur wurde später von anderen Autoren ⁵⁵⁾ bestätigt.



Es erschien nun besonders interessant, analoge Verbindungen herzustellen, in denen die restlichen H-Atome des Cyclopentadienrings durch Chlor ersetzt sind. Hierzu wurde die Mischung aus C₅Cl₆ und Methylmagnesiumbromid mit Acetyl-, Propionyl-, n-Butyryl-, Benzoyl- und Phenylessigsäurechlorid umgesetzt (Vers. 43-47). Aus allen Versuchsansätzen konnten Kristalle von intensiver Farbe (gelbgrün oder orange) isoliert werden. Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß es sich hier um Diacyltrichlorcyclopentadiene handelt. Die Verbindungen waren in den meisten org. Lösungsmitteln relativ schlecht löslich, in Wasser unlöslich. Dagegen waren sie leicht löslich in methanolischer KOH, aus der sie beim Ansäuern wieder ausfielen.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen (Nr. 26-30) zeigen untereinander große Ähnlichkeit. Besonders auffällig ist die breit ansteigende intensive Absorption bei 6,2 und 6,6 μ , die für enolisierte Diketone charakteristisch ist ⁵⁸⁾ und von den delokalisierten C=O- und C=C-Doppelbindungen herrührt. Eine weitere intensive Bande findet sich bei 7,25 μ , die als OH-Deformationsschwingung gedeutet werden kann. Dagegen

wurde die OH-Valenzschwingung nicht gefunden, da sie vermutlich nur von schwacher Intensität ist. Das weist auf eine starke "konjugierte Chelation" mit einer sehr ausgeprägten intramolekularen Wasserstoffbrücke hin. Diese Befunde decken sich weitgehend mit den Spektren des "Dialdehyds" ⁵⁶⁾ (III, R=H). Außerdem findet sich in den Spektren noch eine schwächere, aber recht charakteristische Bande bei 8,4 μ , die als C-O-Valenzschwingung des Enols gedeutet wird.

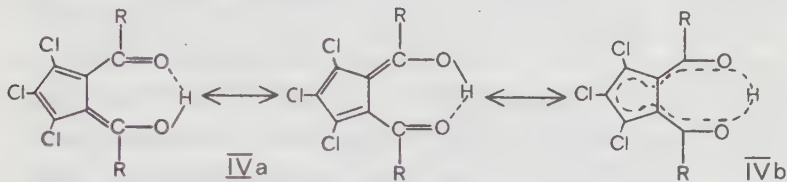
Bei den chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen fällt vor allem die große Festigkeit des an den Cyclopentadienring gebundenen Chlors auf. Im Gegensatz zu den anderen Chlorcyclopentadienderivaten konnte es hier auch nicht durch Erhitzen mit methanolischer KOH-Lösung abgespalten werden. Als Folge der chelierten Wasserstoffbrücke ist die Reaktionsfähigkeit sowohl der Enol- als auch der Carbonylgruppe stark herabgesetzt ⁶⁰⁾. So gestalteten sich die Versuche zur Veresterung der Enolgruppe überaus schwierig. Bisher gelang nur bei der Benzoylverbindung die Isolierung eines 3,5-Dinitrobenzoylderivates (FP: 285°). Die Umsetzung der übrigen Verbindungen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid führte zur Zersetzung, ebenso die Versuche zur Benzoylierung und zur Acetylierung. Auch die Ketonnachweise waren erschwert. Während mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Derivate gebildet wurden, gelang bei allen Verbindungen die Herstellung von Monosemicarbazonen.

Tabelle 3: Übersicht über die Trichlorfulvenole (IV)

R	FP	Semicarbazon-FP	IR-Spektrum
CH ₃	188°	284-288° (Zers.)	26
C ₂ H ₅	120°	264-267° (Zers.)	27
n-C ₃ H ₇	52°	245° (Zers.)	28
C ₆ H ₅	172° (Zers.)	258° (Zers.)	29
CH ₂ C ₆ H ₅	119,5°	227-228° (Zers.)	30

Auf Grund dieser Ergebnisse sind auch die hier erhaltenen Verbindungen als Monoenole mit Fulvenstruktur anzusehen. Als Bezeichnung wird

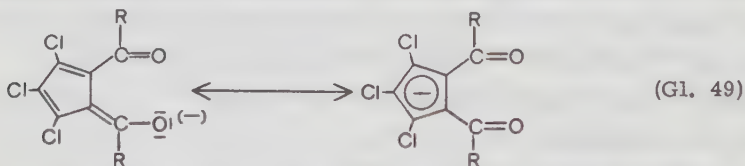
für diesen Verbindungstyp der Ausdruck "Fulvenole" vorgeschlagen, so daß es sich hier demnach um ein 1-Acyl-2,3,4-trichlor-6-alkylfulvenol-(6) handelt (IV a):



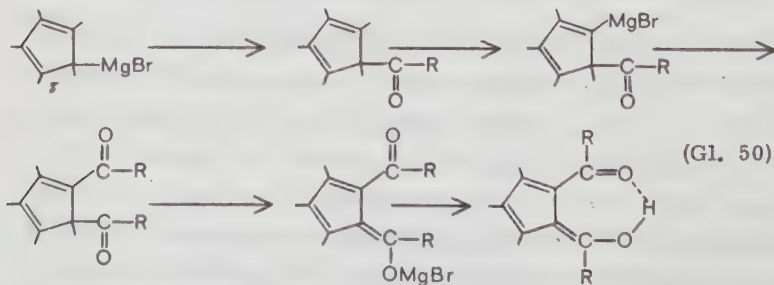
Die NMR-Spektren bestätigen diese Auffassung. Sie zeigen die Abwesenheit von Ringprotonen, die ja völlig durch Chlor ersetzt sind (s. u. Spektren). Danach kann die Diacylstruktur (III a) völlig ausgeschaltet werden. Auffällig ist die chemische Verschiebung der Resonanz des aciden Protons nach $\delta = 19,2\text{--}19,5\text{ppm}$ (Lösung in CCl_4 , TMS als innerer Standard). Sie liegt im Gebiet für chelierte Enole mit sehr fester Wasserstoffbrücke⁵⁹⁾, jedoch noch über dem Wert des Fulvenolaldehyd-(1) ($\delta = 16,1$)⁵⁶⁾ und des 8,9-Diacetyl-sesquifulvalens (= 1-Acetyl-3-tropyl-6-methylfulvenol-(6), $\delta = 17,8\text{ppm}$)⁵⁵⁾. Die Multiplizität der NMR-Signale stimmt mit den berechneten Verhältnissen überein. Nur die Intensität des Signals für das acide Proton ist etwas zu gering. In diesem Zusammenhang sei aber auf die Arbeit von Hafner et al.⁵⁶⁾ verwiesen, in der dafür bei ähnlichen Strukturen ein schneller Platzwechsel des H-Atoms verantwortlich gemacht wird.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß eine Kopplung des Enol-Wasserstoffs mit dem Alkylrest nicht eintritt. Die Resonanzen der Methylprotonen im 1-Acetyl-6-methyl-trichlorfulvenol-(6) erscheinen in Form eines einzigen scharf abgegrenzten Singulett. Das beweist, daß die Methylgruppe an der Carbonylgruppe völlig identisch mit der an der Enolgruppe ist. Die Tautomerie zwischen den beiden gleichwertigen Grenzstrukturen IV a muß also mit großer Geschwindigkeit erfolgen. Daher wird der wirkliche Zustand wohl am besten durch die völlig symmetrische Struktur IV b beschrieben, in der die π -Elektronen über das ganze System verteilt sind. Diese Struktur entspricht weitgehend dem Azulen, das mit seinem System von 10 π -Elektronen qua-

si-aromatischen Charakter besitzt ⁴⁾. Dadurch liegt in diesen Fulvenolen aber ein sehr interessanter Verbindungstyp vor, in dem der Ringschluß zum "aromatischen" System nur über eine Wasserstoffbrücke erfolgt. Wird diese Brücke gelöst (z. B. durch Lösen in alkalischem Methanol), so wird die durchlaufende Konjugation unterbrochen, was sich im Elektronenspektrum (s. Abb. 10/11) in einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums äußert (von 408 und 398 nach 382nm bzw. von 419 nach 391nm). Die Identität der UV-Spektren in Methanol mit denen in alkalischer Lösung zeigt außerdem, daß das Proton so stark sauer ist, daß diese Trichlorfulvenole bereits in Methanol völlig dissoziiert sind. Dabei ist der Sitz der negativen Ladung in dieser dissoziierten Form auch nicht fest lokalisiert, da über den Fünfring eine rasche Ladungsverschiebung zwischen den beiden Sauerstoffatomen möglich ist:

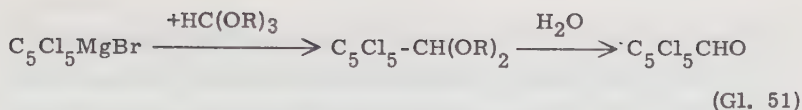


Die Bildung dieser Trichlorfulvenole ist vermutlich durch eine spezielle Reaktionsweise der Grignardverbindungen zu erklären, die auch schon bei anderen Synthesen beobachtet wurde ⁶¹⁾:



2) Umsetzung mit Orthoameisensäureester

Die Reaktion der Grignardmischung mit Orthoameisensäureäthylester (Vers. 48) sollte zur Darstellung der entsprechenden Acetale und daraus schließlich zu den Aldehyden führen:

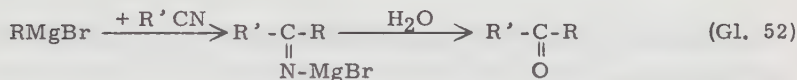


Durch eine weitere derartige Umsetzung könnte auf diesem Weg vielleicht ein chlorierter Cyclopentadiendialdehyd erhalten werden, der die Reihe der Chlorfulvenole durch den Typ $\text{R} = \text{H}$ ergänzen würde.

Die Aufarbeitung der Produkte erbrachte zwar das Acetaldehyddiäthylacetal, das aus der Reaktion mit CH_3MgBr herrührte, jedoch keine definierten Produkte, in denen das Cyclopentadiensystem noch erhalten war. Die Hauptmenge war polymerisiert.

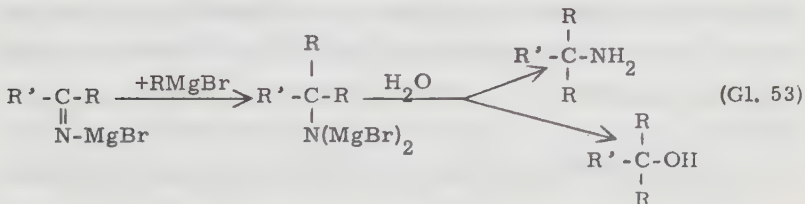
3) Umsetzung mit Nitrilen

Aus der Reaktion der Grignardmischung mit Nitrilen wurde zunächst die Bildung eines Ketimins und anschließend die Entstehung des entsprechenden Ketons erwartet:



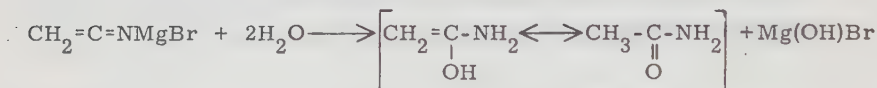
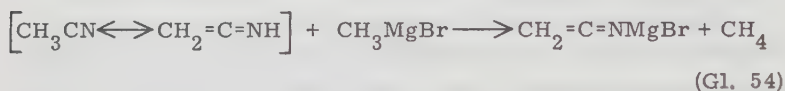
Es war zu prüfen, ob auch auf diesem Weg Diacylderivate bzw. Fulvenole gebildet werden.

Durch weitere Reaktion des Ketimins mit einer Grignardverbindung wäre aber auch die Bildung eines tertiären C-Atoms denkbar:



Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Grignardmischung mit Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril und Benzonitril umgesetzt (Vers. 49-52). Die Alkylnitrile reagierten bereits bei Zimmertemperatur unter Ent-

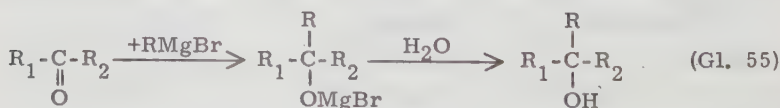
wicklung eines Gases (wahrscheinlich Methan), während Benzonitril erst nach mehrstündigem Kochen am Rückfluß ganz reagiert hatte. In allen Fällen hatten sich in größerem Maße Zersetzungsprodukte gebildet. An Derivaten des Chlorcyclopentadiens wurden stets nur geringe Mengen C_5Cl_5H gefunden. Die aus der Reaktion mit überschüssigem Methylmagnesiumbromid resultierenden Ketone tauchten wegen ihrer Wasserlöslichkeit in der ätherischen Phase nicht auf. Lediglich aus dem Butyronitril wurde Pentenon-(2) erhalten. Außerdem waren aus den Alkylnitrilen stets beträchtliche Mengen an Säureamiden gebildet worden. Ihre Entstehung wird durch Gl. 54 beschrieben, wodurch gleichzeitig die Bildung von Methan verständlich wird:



Aus der Umsetzung mit Benzonitril wurde neben C_5Cl_5H nur Acetophenon isoliert.

4) Umsetzung mit Ketonen

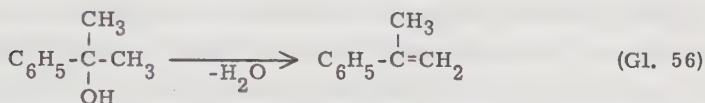
Bereits in seiner Dissertation hatte R. Nehring²⁶⁾ einen erfolglosen Versuch unternommen, aus der Umsetzung der Grignardmischung mit Methyläthylketon definierte Produkte zu erhalten. Dennoch wurden auch hier derartige Versuche mit Ketonen durchgeführt, um vielleicht auf diesem Wege zu tertiären Alkoholen mit einem Chlorcyclopentadiensystem zu gelangen:



Neben dieser "normalen" Addition an die Carbonylgruppe sind aber auch bei den Ketonen noch viele andere Reaktionsweisen bekannt.

Die Behandlung der Grignardmischung mit Aceton (Vers. 53) erbrachte

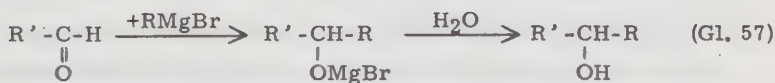
neben C_5Cl_5H noch eine sehr geringe Menge eines Öles mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5293$. Dieses Produkt zersetzte sich jedoch sehr rasch, so daß eine genaue Untersuchung unmöglich wurde. Pentachlorcyclopentadien wurde auch bei der Umsetzung mit Acetophenon (Vers. 54) erhalten. Aus der Reaktion dieses Ketons mit CH_3MgBr wurde daneben noch Isopropenylbenzol erhalten, das offensichtlich aus dem zunächst gebildeten Dimethylphenylcarbinol durch Wasserabspaltung entstanden war:



In gleicher Weise ist auch die Bildung des 1,1-Diphenyläthylens zu erklären, das als einziges definiertes Produkt bei der Einwirkung von Benzophenon auf die Grignardmischung isoliert wurde.

5) Umsetzung mit Aldehyden

Die Versuche mit Ketonen haben gezeigt, daß die zunächst gebildeten tertiären Alkohole offensichtlich recht instabil sind. Daher wurde nun versucht, durch die Umsetzung mit Aldehyden zu sec. Alkoholen zu gelangen:



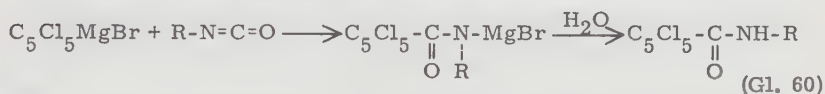
Wie die Umsetzung mit Propionaldehyd (Vers. 56) zeigte, kommt es jedoch auch hier zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen; denn bei der Aufarbeitung wurde ein Stoffgemisch erhalten, das kontinuierlich im Bereich von $80^\circ/760 \text{ mm}$ bis $120^\circ/1,5 \text{ mm}$ siedete. Auch die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie führte nicht zu einheitlichen Verbindungen.

Die Behandlung der Grignardmischung mit Benzaldehyd (Vers. 57) erbrachte stets einen Teil an nicht umgesetztem Ausgangsprodukt sowie an Benzoesäure. Außerdem ließ sich 1-Phenyläthanol (aus der Reaktion mit CH_3MgBr) nachweisen. Darüber hinaus wurde auch hier ein Gemisch

gab einen Hinweis auf die Bildung der erwarteten Säure: Es wurde eine Fraktion mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5723$ erhalten, die sich jedoch rasch unter Bildung von C_5Cl_5H ($n_D^{20} = 1,5605$) zersetzte. Offensichtlich unterliegt die Pentachlorcyclopentadiencarbonsäure also sehr leicht einer Decarboxylierung. Auf Grund der Unbeständigkeit dieser Säure gelang auch nicht die Herstellung eines Säurederivates.

7) Umsetzung mit Isocyanaten

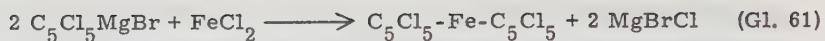
Nachdem die Darstellung der freien Pentachlorcyclopentadiencarbonsäure nicht gelungen war, sollte durch die Umsetzung mit aromatischen Isocyanaten gleich ein Derivat dieser Säure gebildet werden:



Diese Umsetzungen wurden mit Phenylisocyanat (Vers. 59) und mit 1-Naphtylisocyanat (Vers. 60) vorgenommen. Obwohl die Isocyanate etwa 24 Std. bei Zimmertemperatur oder noch zusätzlich 20 min beim Kochen am Rückfluß auf die Grignardmischung einwirken konnten, wurde nach der Zersetzung mit Wasser immer noch unverändertes Ausgangsprodukt bzw. Diarylharnstoff (aus der Umsetzung mit Wasser) erhalten. Während das analog zu Gl. 60 aus CH_3MgBr gebildete Acetanilid in größerer Menge anfiel, konnte ein entsprechendes Chlorcyclopentadienderivat nicht isoliert werden. Bis auf geringe Mengen C_5Cl_5H wurde auch kein anderes Derivat erhalten. Offensichtlich hat das Isocyanat also gar nicht mit dem C_5Cl_5MgBr reagiert.

8) Umsetzung mit Eisenchloriden

Durch Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid mit Eisen(II)-chlorid gelang Kealy und Pauson ⁷⁾ die Darstellung des Ferrocens. Daher wurde hier noch untersucht, ob durch die Reaktion des Pentachlorcyclopentadienylmagnesiumbromids mit Eisenchloriden ein Perchlorferrocen zugänglich ist:



In mehreren derartigen Versuchen (Vers. 61, 62) führte die Zugabe von wasserfreiem FeCl_2 oder FeCl_3 zur Grignardmischung jedoch stets zu einer sehr heftigen Reaktion, bei der nur Polymerisations- und Zersetzungsprodukte gebildet wurden.

B. Untersuchungen über die Umgrignardierung des Hexachlorcyclopentadiens mit Methylmagnesiumbromid

Die in der Einleitung (Gl. 8) formulierte Umsetzung des C_5Cl_6 mit CH_3MgBr verläuft stets unter Schwarzfärbung und meist auch unter mehr oder weniger starker Zersetzung. Daher wurde noch geprüft, ob durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen die unerwünschten Nebenreaktionen ausgeschaltet und die Ausbeuten erhöht werden können.

1) Einfluß des Lösungsmittels auf die Umgrignardierung

In einer Serie von Versuchen (Vers. 63 a - f) wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf diese Umsetzung untersucht. Als Testreaktion wurde die Bildung des Diäthyltetrachlorcyclopentadiens^{18 g, 26)} verwendet, die in Diäthyläther mit einer Ausbeute von 33 % d. Th. erfolgt. In Di-n-butyläther wurde eine Ausbeute von 38 % d. Th. gefunden. In Tetrahydrofuran kam es beim Eintropfen des C_5Cl_6 in die Grignardverbindung zu einem Farbenspiel: Die Mischung färbte sich zunächst rot, später grün, blau und schließlich - wie sonst üblich - schwarzbraun. Ausbeute: 23 % d. Th..

Auch bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel blieb die Rotfärbung einige Zeit erhalten, bis auch hier der Farbwechsel einsetzte. Die Ausbeuten lagen jedoch tiefer als bei der Verwendung von Diäthyläther (Benzol:21 %; Toluol:5 %; Petroläther:26 %).

Bei weiteren Untersuchungen sollten tertiäre Amine als Lösungsmittel verwendet werden. Dabei zeigte sich jedoch, daß ein großer Teil der Amine selbst mit C_5Cl_6 reagierte. Von 12 untersuchten Aminen blieben lediglich N, N-Dimethylanilin und Diphenylamin ohne Reaktion. Mit den anderen Aminen kam es zur Abscheidung von Hydrochloriden, die zu- meist mit Verfärbung und Zersetzung verbunden waren. In einigen Fällen war die Reaktion so heftig, daß das Gemisch aus dem Reagenzglas geschleudert wurde (s. a. ^{25 f)}).

Die Versuche zeigen also, daß durch andere Lösungsmittel keine we-

sentliche Verbesserung der Ausbeute und des Reaktionsablaufs zu erreichen ist.

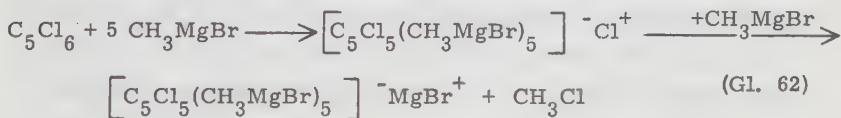
2) Umgrignardierung bei tiefen Temperaturen

Wegen des häufig beobachteten Farbenspiels bei der Umgrignardierung wurde vermutet, daß der C_5Cl_5MgBr -Komplex relativ temperaturempfindlich ist. Daher wurde versucht, das Diäthylderivat bei $-70^{\circ}C$ herzustellen (Vers. 65 a). Beim Eintropfen des C_5Cl_6 in die abgekühlte CH_3MgBr -Suspension nahm das Reaktionsgemisch eine leuchtend rote Farbe an. Diese Rotfärbung blieb auch nach der Zugabe von Äthylbromid erhalten. Zur Zersetzung der Grignardmischung bei dieser tiefen Temperatur wurde gasförmiges HCl eingeleitet, bis die Färbung verschwunden war. Die anschließende Aufarbeitung zeigte jedoch, daß lediglich C_5Cl_5H entstanden war. Demnach ist es bei der tiefen Temperatur zwar zur Umgrignardierung gekommen, jedoch nicht mehr zur weiteren Reaktion mit dem Äthylbromid. Im nächsten Versuch wurde das Reaktionsgemisch nach der Zugabe von Äthylbromid langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Leider schlug die Farbe mit steigender Temperatur auch wieder in ein dunkles Braun um. Dennoch konnte bei der anschließenden Aufarbeitung eine bessere Ausbeute an Diäthylderivat erzielt werden. Wurde die Mischung gleich nach der Umgrignardierung - also noch vor der Zugabe von Äthylbromid - auf Zimmertemperatur erwärmt (Vers. 65 c), so entsprachen Reaktionsablauf (Schwarzfärbung) und Ausbeute ganz der gewöhnlichen Umsetzung. Die Rotfärbung der Grignardmischung blieb dabei bis zu einer Temperatur von etwa $-20^{\circ}C$ erhalten.

In weiteren Versuchen bei tiefen Temperaturen wurde geprüft, ob auch hier das Methylmagnesiumbromid in sechsfachem Überschuß vorgelegt werden muß. Es zeigte sich, daß es auch beim Molverhältnis 1:1 nicht zur Verharzung oder Kohleabscheidung kommt. Allerdings wurde bei der Aufarbeitung größtenteils unverändertes C_5Cl_6 zurückerhalten. Bei einem Verhältnis von 2 Mol CH_3MgBr auf ein Mol C_5Cl_6 und auch beim Verhältnis 4:1 wurden Fraktionen erhalten, deren Brechungsindices zwischen denen des Diäthylderivats und des C_5Cl_6 lagen. Die IR-Spek-

tren zeigten, daß es sich hier um ein Gemisch aus beiden Komponenten handelt.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß eine Umgrignardierung des C_5Cl_6 erst dann stattfindet, wenn auf ein Molekül sechs Moleküle Methylmagnesiumbromid kommen. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich die elektrophilen Mg-Atome an die Cl-Atome zu einem Komplex anlagern. Die CH_3MgBr -Moleküle bewirken dabei eine derartige Beanspruchung der Elektronen des C_5Cl_6 , daß die Abspaltung eines Chlorkations möglich ist, das dann in gleicher Weise mit der Grignardverbindung reagiert wie protonisierter Wasserstoff:



Je nach dem Charakter des Substituenten, der bei der folgenden Umsetzung in den Ring eintritt, kann es dann nochmals zur Abspaltung von positivem Chlor und damit erneut zur Umgrignardierung kommen. Auf diesem Weg ist z. B. die Bildung der Dialkyltetrachlorcyclopentadiene und der Trichlorfulvenole (s. Gl. 50) erfolgt. Reagiert die nach Gl. 62 gebildete Grignardverbindung jedoch mit einem weiteren Molekül C_5Cl_6 , so kommt es zur Polymerisation.

Das in komplexer Form vorliegende Pentachlorcyclopentadienylmagnesiumbromid ist offensichtlich nur in der Kälte beständig, während es oberhalb $-20^\circ C$ mehr oder weniger stark unter Zersetzung und Polymerisation reagiert.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Darstellung substituierter Chlorcyclopentadiene durch Einführung von Chlor in substituierte Cyclopentadiene mittels t-Butylhypochlorit (Kapitel III) und durch die Substitution der Chloratome im Hexachlorcyclopentadien mit Hilfe von Grignardverbindungen (Kapitel IV) untersucht.

Die Chlorierung wird an einigen repräsentativen Alkyl- und Arylcyclopentadienen nach drei Methoden vorgenommen: in methanolischer Natriummethylatlösung, in methanolischer Kaliumhydroxydlösung und durch Behandlung der Kaliumcyclopentadienide mit t-Butylhypochlorit. Im Gegensatz zum Verhalten des unsubstituierten Cyclopentadiens kam die Chlorierung in Methanol hier nach Zugabe der halben berechneten Menge Hypochlorit unter Abscheidung von NaCl (bzw. KCl) zum Stillstand. Als Reaktionsprodukt wurden dabei stets Gemische verschiedener Verbindungen erhalten, deren Reindarstellung sich äußerst schwierig gestaltete. Durch umfangreiche Untersuchungen und zahlreiche Parallelversuche konnte das Reaktionsgeschehen jedoch erfaßt werden: Zunächst kommt es zu einer Oxydation des Methanols und zur Bildung einer ganzen Reihe von Sekundärprodukten (neben t-Butanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Wasser noch Methylformiat, Dimethyläther, t-Butylchlorid und Methyl-t-butyläther). Weiterhin wird Hypochlorit an die Doppelbindungen der Cyclopentadiene addiert. Die dabei entstehenden Alkylchlorcyclopentadienyl-methyläther wurden hier erstmals rein hergestellt und durch Vergleich auch in den Nebenprodukten der Chlorierung nachgewiesen.

Als Hauptreaktion tritt die erwünschte Chlorierung der Cyclopentadiene ein, wobei hauptsächlich Penta- und Tetrachlororderivate gebildet werden. Durch die Anwesenheit von Alkali wird ein Teil des Chlors aus diesen Verbindungen unter Bildung von Methoxyderivaten nachträglich wieder abgespalten. Diese Chlorabspaltung aus den Alkylpenta-chlorcyclopentadienen wurde in einer Versuchsserie genauer untersucht: Während es beim Methyl- und beim Äthylpentachlorcyclopenta-

dien auch zu einer beträchtlichen Zersetzung kommt, trat diese beim t-Butylpentachlorcyclopentadien nicht ein, so daß die Isolierung des entstandenen (dimeren) t-Butyldimethoxytrichlorcyclopentadiens gelang.

Bei der Chlorierung der Cyclopentadienylkaliumverbindungen mit t-Butylhypochlorit in Toluol konnten die Nebenreaktionen weitgehend ausgeschaltet werden. Hier konnten zahlreiche bisher unbekannte Alkyl- und Phenylchlorcyclopentadiene mit zwei bis fünf Chloratomen im Ring synthetisiert werden, deren Reindarstellung durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation erfolgte. Die Verbindungen wurden durch IR-Spektren und Elementaranalysen identifiziert. Für die einzelnen Alkylcyclopentadiene wurden empirisch Kurven über die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Chlorgehalt aufgestellt, die für die praktische Arbeit von großem Nutzen sind.

In den theoretischen Betrachtungen, die durch weitere Versuche ergänzt wurden, wird der Mechanismus dieser Reaktionen behandelt. Es wird gezeigt, daß die Bildung des jeweiligen Cyclopentadienylanions notwendige Voraussetzung zur Chlorierung ist, während die Reaktion der undissoziierten Cyclopentadiene zu einer Addition führt. Dabei können Addition und Substitution sowohl nach einem elektrophilen als auch nach einem radikalischen Mechanismus erfolgen. Aus der Art der Nebenprodukte kann jedoch geschlossen werden, daß bei den spontanen Umsetzungen vorwiegend ein radikalischer Reaktionsablauf stattfindet.

In zahlreichen Versuchen wird gezeigt, daß eine Chlorierung des Ferrocens durch t-Butylhypochlorit nicht möglich ist. Stattdessen kommt es lediglich zu einer Oxydation des Ferrocens, so daß als einziges definiertes Produkt aus dieser Reaktion Ferriciniumtetrachloroferrat(III) erhalten wurde.

Bei der Darstellung substituierter Chlorcyclopentadiene aus der Grignardverbindung des Hexachlorcyclopentadiens führte die Umsetzung mit Säurechloriden zu einer Reihe neuer Substanzen. Durch detaillierte chemische und physikalische Untersuchungen (IR-, Elektronen- und

NMR-Spektren) konnte ihre interessante Struktur, die durch die Formeln IV a, b beschrieben wird, aufgeklärt werden:



In diesen Verbindungen, für die die Bezeichnung "Fulvenole" vorgeschlagen wird, kommt es durch eine sehr starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einem Ringschluß, durch den das System eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem quasi-aromatischen Azulen erhält.

Die Mischungen aus Hexachlorcyclopentadien und Methylmagnesiumbromid wurden außerdem noch mit Orthoameisensäureester, Nitrilen, Ketonen, Aldehyden, Kohlendioxyd, Isocyanaten und Eisenchloriden umgesetzt. Da schon die Grignardmischung allein recht unbeständig ist, kam es durch Zugabe dieser Verbindungen mit funktionellen Gruppen zumeist zur Polymerisation oder Zersetzung. Vielfach waren auch die entstandenen Produkte so unbeständig, daß sie sich während der Aufarbeitung - häufig unter Bildung von Pentachlorcyclopentadien - zersetzten. In den meisten Fällen konnten daher nur noch die Nebenprodukte isoliert werden, die sich aus dem stets im Überschuß vorhandenen Methylmagnesiumbromid gebildet hatten. Nur aus der Reaktion mit Benzaldehyd wurde noch eine bisher unbekannte Substanz erhalten, die als Phenyl-tetrachlorfulven identifiziert wurde.

Abschließend wurde gezeigt, daß die Verwendung anderer Lösungsmittel bei den Grignardumsetzungen keine Steigerung der Ausbeute bewirkt. In den Versuchen zur Ausschaltung der Polymerisationsreaktionen der Grignardmischung wurde festgestellt, daß das Pentachlorcyclopentadienylmagnesiumbromid in Form eines leuchtend roten Komplexes unterhalb -20° beständig ist.

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Chlorierung substituierter Cyclopentadiene mit t-Butylhypochlorit

Versuchsordnung

Die Chlorierungsversuche wurden stets in einem Dreihalskolben vorgenommen, der mit Rührer und Innenthermometer versehen war. Die Zugabe von t-Butylhypochlorit erfolgte durch einen Tropftrichter, über dessen Druckausgleichsrohr Stickstoff eingeleitet wurde. Der Gasstrom verließ die Apparatur durch ein CaCl_2 -Rohr, das eine Kondensation von Luftfeuchtigkeit in dem gekühlten Kolben verhindern sollte. Der Kolben befand sich in einem Kältebad aus ca. 5 l Methanol, das mit Hilfe eines Tiefkühlaggregats (TK 1 der Schweizer Firma Rheinische Gerätebau GmbH) auf -32°C gekühlt wurde.

1) Herstellung der Ausgangsverbindungen

a) t-Butylhypochlorit (KP: $77-78^\circ$; $n_D^{20}=1,4035$) ist durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Natronlauge und t-Butanol leicht darstellbar⁶²⁾. Das so erhaltene Produkt soll einen Reinheitsgrad von 98 % besitzen. Um auszuschalten, daß die Verunreinigungen (vor allem überschüssiges Chlor) in das Reaktionsgeschehen eingreifen, wurde das Rohprodukt für einige Versuche unter Einhaltung großer Vorsichtsmaßnahmen destilliert. Ein Vergleich der IR-Spektren des Rohprodukts und des Destillats mit bereits veröffentlichten Spektren⁶³⁾ zeigte keine Unterschiede. Auch im Reaktionsverlauf der weiteren Versuche konnten keine Unterschiede festgestellt werden, so daß die Destillation des Rohproduktes nicht notwendig ist.

b) Cyclopentadien (KP: 41° ; $n_D^{20}=1,4430$) und Methylcyclopentadien (KP: 73° ; $n_D^{20}=1,4525$) wurden durch Depolymerisation aus den käuflichen Dimeren und nachfolgende Fraktionierung über eine Widmer-Kolonne gewonnen^{6a)}.

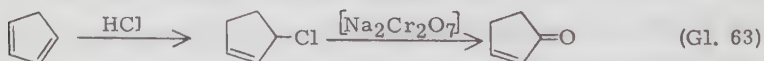
Wegen der starken Neigung zur Dimerisation mußten alle Cyclopenta-

diene erst unmittelbar vor der weiteren Umsetzung hergestellt werden.

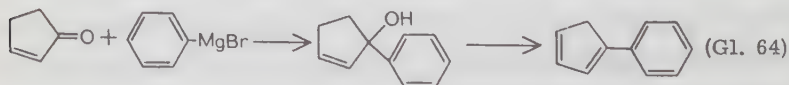
c) Äthylcyclopentadien ($KP_{35}:23-26^{\circ}$; $n_D^{20}=1,4572$) wurde sowohl durch Umsetzung der Grignardverbindung des Cyclopentadiens mit Diäthylsulfat ^{6c)} (Ausbeute: 15 % d. Th.) als auch durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit Äthylbromid in fl. Ammoniak hergestellt ^{6a)} (Ausbeute: 60 % d. Th.).

d) t-Butylcyclopentadien ($KP_{28}:47-48^{\circ}$; $n_D^{20}=1,4554$) wurde aus Cyclopentadienylmagnesiumbromid und t-Butylchlorid hergestellt ^{6b)}. Die Ausbeute betrug etwa 45 % d. Th.. Bei der fraktionierten Destillation des Rohprodukts blieb stets ein beachtlicher Rückstand übrig, der erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurde daraus Di-t-butyl-dicyclopentadien (FP:69⁰) erhalten.

e) Phenylcyclopentadien (FP:59-61⁰) ist nach den üblichen Alkylierungsmethoden nicht zugänglich und wurde daher in einem Mehrstufenprozeß hergestellt: Durch Anlagerung von HCl wurde Cyclopentadien zunächst zum 3-Chlorcyclopenten-1 ($KP_{18}:22^{\circ}$) umgesetzt, das anschließend mit Natriumdichromat zum Cyclopenten-(1)-on-(3) ($KP_{16}:49-50^{\circ}$; $n_D^{20}=1,4806$) oxidiert wurde ⁶⁴⁾:



Durch Reaktion des Cyclopentenons mit Phenylmagnesiumbromid wird 3-Phenylcyclopenten-(1)-ol-(3) gebildet, aus dem bei der Vakuumdestillation unter Wasserabspaltung 1-Phenylcyclopentadien-(1,3) entsteht ^{6e)}:



Der aus der Grignardverbindung hergestellte Alkohol (FP:109-111⁰) mußte sehr gründlich gereinigt werden, um das nebenbei gebildete Diphenyl zu entfernen.

f) Diäthylcyclopentadien ($KP_{45}:64-66^{\circ}$; $n_D^{20}=1,4608$) wurde aus Äthylcyclopentadien durch erneute Umsetzung der Natriumverbindung mit

Äthylbromid in fl. Ammoniak hergestellt ^{6 a)}.

g) Ferrocen (FP:172, 5°) wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt.

h) Ferriciniumtetrachloroferrat (III) wurde durch Umsetzung von Ferrocen mit Eisen-III-chlorid gewonnen ⁴⁵⁾ und aus abs. Äthanol umkristallisiert.

2) Chlorierung mittels t-Butylhypochlorit in methanolischer Natriummethylatlösung

Versuch 1: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Cyclopentadien

In der beschriebenen Apparatur wurden 16,5 g (0,25M) Cyclopentadien zu einer Lösung von 5,75 g (0,25M) Natrium in 500 ml abs. Methanol gegeben. Unter starker Kühlung und laufender Temperaturkontrolle wurden 162,9 g (1,5M) t-Butylhypochlorit langsam zugetropft. Danach wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und mit 1n HCl (31 ml) neutralisiert. Die Lösung wurde i. V. eingeengt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers hinterblieben 39 g eines gelben Öles ($n_D^{20}=1,5611$). Beim Stehen im Kühlschrank sonderten sich hieraus weiße Kristalle ab, die zu einem kleinen Teil als dimeres Pentachlorcyclopentadien, zum größeren Teil als NaCl identifiziert wurden. Das Rohprodukt wurde zweimal destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

- | | | | |
|-------------|---------|---------------------|--------|
| a) KP_1 : | 77-78°; | $n_D^{20}=1,5582$; | 7,5 g |
| b) | 79-80°; | 1,5630; | 8,2 g |
| c) | 80-81°; | 1,5642; | 14,3 g |
| d) | 82-90°; | 1,5595; | 2,4 g |

Die IR-Spektren zeigten, daß die Fraktion a aus einem Gemisch von C_5Cl_6 und Tetrachlordimethoxycyclopentadien bestand. Die Fraktionen b und c bestanden aus zunehmend reinem C_5Cl_6 , während im Nachlauf Oxydationsprodukte des C_5Cl_6 waren.

Versuch 2: Einwirkung von Natriummethylatlösungen unterschiedlicher Konzentration auf Hexachlorcyclopentadien

Unterschiedliche Mengen Natrium wurden in 100 ml abs. Methanol gelöst. Bei -30° wurden 13,6 g (50mM) C_5Cl_6 unter Rühren zugetropft. Danach wurde noch 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Der Niederschlag von NaCl wurde abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Die Lösung wurde mit 1n H_2SO_4 titriert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgezogen und der Rückstand i. V. destilliert.

a) Molverhältnis 1 : 1

Umsetzung von 1,15 g (50mM) Natrium mit 50mM C_5Cl_6 .

Titration: 6,7 ml n H_2SO_4

Rückstand: rotbraunes Öl, $n_D^{20}=1,5482$; 12,2 g

Fraktionierung: a) $KP_{1,5}$: $78-80^{\circ}$; $n_D^{20}=1,5586$; 1,0 g

b) $80-82^{\circ}$; 1,5490; 1,9 g

c) $82-86^{\circ}$; 1,5408; 5,3 g

d) $86-95^{\circ}$; 1,5370; 0,8 g

e) Zersetzungsrückstand: 1,2 g

Durch IR-Spektren wurde ermittelt, daß die erste Fraktion überwiegend aus C_5Cl_6 bestand, während in den beiden folgenden Fraktionen ein Gemisch aus C_5Cl_6 und Tetrachlordimethoxycyclopentadien vorlag. In der letzten Fraktion waren Oxydationsprodukte enthalten. Aus dem Brechungsindex des Rohprodukts kann auf die Bildung von 20mM Tetrachlordimethoxycyclopentadien geschlossen werden (Umsetzung: 40 %).

b) Molverhältnis 2 : 1

Umsetzung von 2,30 g (100mM) Natrium mit 50mM C_5Cl_6

Titration: 14,8 ml n H_2SO_4

Rückstand: rotgelbes Öl, $n_D^{20}=1,5324$; 11,7 g

Fraktionierung: a) $KP_{1,5}$: $78-82^{\circ}$; $n_D^{20}=1,5478$; 3,2 g
b) $82-85^{\circ}$; 1,5266; 5,8 g
c) $85-95^{\circ}$; 1,5262; 1,4 g
d) Zersetzungsrückstand: 0,8 g

Fraktion a bestand aus einem Gemisch von C_5Cl_6 und Tetrachlordimethoxycyclopentadien, während die beiden folgenden Fraktionen praktisch reines Tetrachlordimethoxycyclopentadien enthielten, von dem insgesamt etwa 40mM gebildet wurden (Ums. 80 %).

c) Molverhältnis 3 : 1

Umsetzung von 3,45 g (150mM) Natrium mit 50mM C_5Cl_6 .

Titration: 56,2 ml n H_2SO_4

Rückstand: gelbes Öl, $n_D^{20}=1,5259$; 12,2 g

Fraktionierung: a) $KP_{1,5}$: $81-84^{\circ}$; $n_D^{20}=1,5258$; 7,2 g

b) $84-88^{\circ}$; 1,5262; 4,1 g

c) Rückstand: 0,2 g

Es wurde praktisch alles C_5Cl_6 zu Tetrachlordimethoxycyclopentadien umgesetzt.

Versuch 3: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Methanol
in Gegenwart von Kaliumhydroxyd

a) 0,05 M (2,76 g) KOH wurden in 100 ml Methanol (79,2 g) gelöst und in der üblichen Apparatur auf -30° gekühlt. An Stelle des $CaCl_2$ -Rohres befand sich eine Waschflasche mit $Ba(OH)_2$ -Lösung, durch die der austretende Stickstoff geleitet wurde. Im Dunkeln wurden 32,8 g (0,3M) t-Butylhypochlorit zugetropft, wobei keine Temperaturänderung eintrat. Später fiel aus der gelben Lösung ein weißer Niederschlag aus. Nach etwa zehnstündigem Rühren in der Kälte reagierte die methanolische Lösung sauer; während im Barytwasser, das vorher schon stark nach Hypochlorit roch, nunmehr $BaCO_3$ ausgefällt wurde. Die Lösung wurde nach etwa 20 Std. auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sie sich entfärbte. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und als KCl identifiziert (3,2 g). Die

methanolische Lösung (99 g) wurde mehrfach einer fraktionierten Destillation unterworfen:

- a) KP: $31-34^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,3495$; 3,0 g Gemisch aus Methylformiat und wenig t-Butylchlorid
- b) $43-44^{\circ}$; 1,3835; 5,5 g Azeotr. Gemisch aus t-Butylchlorid und Methanol (11 %)
- c) $64-65^{\circ}$; 1,3300; 64,3 g Methanol
- d) $82-84^{\circ}$; 1,3838; 16,2 g t-Butanol
- e) $95-105^{\circ}$; 1,3465; 4,2 g Gemisch aus Ameisensäure, Wasser und HCl
- f) Rückstand: 0,5 g KCl

Das ausgefallene Bariumcarbonat wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet: 3,7 g.

Auf Grund der hier isolierten Fraktionen kann auf die Bildung folgender Mengen der einzelnen Verbindungen geschlossen werden:

Methylformiat	3,7 g	Ameisensäure	2,0 g
t-Butylchlorid	7,0 g	Wasser + HCl	4,0 g
Methanol	67,0 g	CO ₂	0,8 g
t-Butanol	16,5 g	KCl	<u>3,7 g</u>
		insgesamt	104,0 g

Eingesetzte Menge: 114,8 g

Verluste: 10,8 g, darunter etwa 0,15M Chlor

Versuch 3 b:

Analog zu Vers. 3 a wurden 0,05M KOH in 100 ml Methanol unter N₂ bei -30° im Dunkeln mit 0,3M t-Butylhypochlorit behandelt. Der austretende Stickstoff wurde durch eine Kühlfalle (-40°) geleitet. Durch laufende Zugabe von methanolischer KOH wurde dafür gesorgt, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb. Erst nach 3 Tagen war die Mischung entfärbt. Insgesamt waren noch 7,3 g KOH (0,13M) in 52 ml Methanol (41,2 g) zugefügt worden. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Eine Probe wurde mit HCl versetzt: keine CO₂-Entwicklung. Die

Prüfung mit KMnO_4 zeigte, daß Formiat im Niederschlag nur in Spuren zugegen war.

Das Kondensat in der Kühlfalle verdampfte z. T. schon bei -20° . Das IR-Spektrum des Dampfes bewies die Anwesenheit von Dimethyläther (KP: $-24,9^\circ$). Ein weiterer Teil verdampfte zwischen $+10$ und 20° . Vermutlich handelte es sich dabei um Methylhypochlorit (KP: 12°). Der restliche Teil wurde mit dem Filtrat vereinigt (141 g) und durch fraktionierte Destillation aufgetrennt:

- a) KP: $30-36^\circ$, $n_D^{20}=1,3481$; 5,3 g Methylformiat, t-Butylchlorid
- b) $50-52^\circ$, 1,3627; 10,4 g Azeotr. Gemisch aus t-Butylmethyläther und Methanol
- c) $62-64^\circ$, 1,3307; 96,8 g Methanol (ca. 2 % Wasser)
- d) $80-84^\circ$, 1,3833; 10,3 g t-Butanol
- e) $95-100^\circ$, 5,2 g Wasser
- f) Rückstand: 1,0 g KCl

Abschätzung der insgesamt gebildeten Mengen der einzelnen Verbindungen:

Dimethyläther	2 g	Methanol	103 g
Methylformiat	6 g	t-Butanol	11 g
t-Butylmethyläther	9 g	Wasser	7 g
t-Butylchlorid	2 g	KCl	<u>13,4 g</u>
		insgesamt	143,4 g

Eingesetzte Menge: 153,3 g

Verluste: 10 g, darunter etwa 0,1M Chlor

Versuch 3 c:

Der Vers. 3 a wurde in gleicher Weise wiederholt, jedoch wurden diesmal noch 27,6 g (0,3M) Toluol hinzugefügt. Reaktionsablauf und -produkte entsprachen weitgehend Vers. 3 a. Bei der fraktionierten Destillation konnten 24,3 g Toluol zurückgewonnen werden, während aus dem dunklen Rückstand durch Destillation i. V. eine kleine Menge einer farblosen Flüssigkeit ($n_D^{20}=1,520$) erhalten werden, die durch ihr IR-Spektrum als o-Chlortoluol identifiziert wurde.

Vers. 4: Verhalten von C_5Cl_6 gegenüber methanolischer Natriumformiatlösung

0,1 M Natriumformiat wurde in 260 ml Methanol gelöst und mit 0,05 M C_5Cl_6 einige Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde das Lösungsmit-
tel abdestilliert. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt (Rohge-
wicht 6,7 g) und umkristallisiert. Eine anschließende Prüfung auf Cl^- -
Ionen verlief negativ. Das Filtrat wurde destilliert. Bei $73-74^\circ/0,8$ Torr
gingen 13,2 g C_5Cl_6 über ($n_D^{20}=1,5647$).

Vers. 5: Chlorierung von Methylcyclopentadien

In der oben beschriebenen Versuchsanordnung wurden 12,2 g (0,15M)
Methylcyclopentadien zu einer Lösung von 0,15 M Natrium in 300 ml
abs. Methanol gegeben. Bei -30° wurden dann 81,4 g (0,75M) t-Butyl-
hypochlorit unter Temperaturkontrolle zugetropft. Nach Zugabe von
40 ml Hypochlorit (0,37M) fiel ein weißer Niederschlag (NaCl) aus.
Danach färbte sich die Mischung durch überschüssiges Hypochlorit
gelb, während kein weiterer Temperaturanstieg mehr beobachtet wur-
de. Als alles Hypochlorit zugegeben war, wurde noch 4 Std. bei $6-8^\circ$
gerührt. Dabei war die Gelbfärbung verschwunden und die Lösung rea-
gierte stark sauer. Es wurde i. V. eingengt, mit Wasser versetzt
und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers wurde
destilliert. Bei 16 Torr gingen von $110 - 155^\circ$ 28 g eines gelben Öles
($n_D^{20}=1,5116$) über, die durch vielfach wiederholte fraktionierte Destil-
lation aufgetrennt wurden. Von den einzelnen Fraktionen wurden IR-
Spektren und Elementaranalysen angefertigt:

	KP ₃	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	87- 89 ^o	1,5200	2,2 g	36,2	3,1	54,7
b)	97-100 ^o	1,5275	4,5 g	32,7	2,5	60,0
c)	110-113 ^o	1,5015	2,3 g	39,5	4,9	-
d)	113-116 ^o	1,4995	1,5 g	39,5	5,2	42,4
e)	120-122 ^o	1,5028	1,5 g	38,8	5,2	44,4
f)	128-131 ^o	1,5073	0,8 g	-	-	-
g)	135-140 ^o	1,5095	0,7 g	37,3	4,5	45,8

Je 0,5 g der Fraktionen a und b wurden mit 0,3 g Maleinsäureanhydrid in wenig abs. Xylol 5 Std. am Rückfluß gekocht. Die schwarzen Lösungen wurden mit A-Kohle geklärt und nach dem Abziehen des Xylols aufgenommen. Aus der Ligroinlösung wurden fast unveränderte Ausgangsprodukte erhalten.

Vers. 6: Chlorierung von Äthylcyclopentadien

Zu einer Lösung von 0,15 M Natrium in 300 ml Methanol wurden 0,15 M Äthylcyclopentadien gegeben. Bei etwa -30° wurden 0,75 M t-Butylhypochlorit zugetropft. Nach Zugabe von 0,34 M Hypochlorit fiel ein weißer Niederschlag (NaCl) aus. Später nahm die Lösung eine gelbe Farbe an, die erst nach längerem Rühren bei Zimmertemperatur verschwand. Die Reaktionslösung wurde wie in Vers. 5 aufgearbeitet. Bei 1 Torr gingen zwischen 50 und 120° 24,1 g eines gelben Öles mit dem Brechungsindex $n_D^{20}=1,4965$ über. Durch häufig wiederholte Destillation gelang die Isolierung folgender Fraktionen, von denen IR-Spektren gemacht wurden:

	KP	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	KP ₁₆ : 75-77°	1,4768	2,7 g	59,9	8,1	22,1
b)	85-88°	1,4840	2,1 g	-	-	-
c)	KP _{1,5} : 56-61°	1,4980	1,3 g	-	-	-
d)	68-71°	1,5124	2,2 g	-	-	44,4
e)	75-82°	1,5225	3,9 g	36,7	3,1	54,1
f)	110-130°	1,5295	0,9 g	-	-	-

Die Fraktionen a-c färbten sich bald dunkel. Durch Schütteln mit AgNO₃-Lösung wurde hier AgCl ausgefällt.

Von der Fraktion e wurde 1 g in wenig abs. Xylol mit 0,6 g Maleinsäureanhydrid 5 Std. am Rückfluß gekocht. Bei der Aufarbeitung wurde lediglich eine dunkelbraune Schmiere erhalten.

Vers. 7: Chlorierung von t-Butylcyclopentadien

In der üblichen Apparatur wurden 0,25 M t-Butylcyclopentadien zu einer Lösung von 0,25 M Natrium in 500 ml Methanol gegeben. Bei -30°

wurden 1,25 M t-Butylhypochlorit (135,7 g) langsam zugetropft. Nach Zugabe von etwa 0,55 M Hypochlorit fiel NaCl aus. Das Zutropfen bewirkte danach keine weitere Temperaturerhöhung mehr. Am nächsten Tag wurde der NaCl-Niederschlag abfiltriert (12,8 g) und die stark sauer reagierende Lösung wie üblich aufgearbeitet. Beim Abziehen der Lösungsmittel hinterblieben 64 g eines rothraunen Öles von eigentümlich würzigem Geruch. Die Hauptmenge ($n_D^{20}=1,5276$) siedete zwischen 110 und 160° bei 2,5 Torr. Sie wurde einer 8-10-mal wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, die folgende Proben ergab:

	KP ₁	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	84- 88°	1,5060	2,2 g	54,5	6,5	32,6
b)	88- 92°	1,5125	1,8 g	-	-	-
c)	96-100°	1,5200	2,3 g	-	-	-
d)	102-103°	1,5341	7,0 g	39,1	3,8	54,2
e)	103-106°	1,5325	9,4 g	-	-	-
f)	116-118°	1,5226	1,0 g	41,6	4,7	47,5

Die Fraktionen a und b hatten sich schon nach kurzer Zeit dunkel gefärbt. Von allen Substanzen wurden IR-Spektren aufgenommen. 1,1 g der Fraktion e und 1,0 g Maleinsäureanhydrid wurden 5 Std. in ca. 10 ml abs. Xylol am Rückfluß gekocht. Bei der Aufarbeitung wurde lediglich ein Teil des unveränderten Ausgangsproduktes ($n_D^{20}=1,5328$) erhalten.

Vers. 8: Chlorierung von Phenylcyclopentadien

Frisch hergestelltes Phenylcyclopentadien (0,15M) wurde zu einer Lösung von 0,15 M Natrium in 400 ml abs. Methanol gegeben und auf -30° abgekühlt. Um dabei ausgefallenes Phenylcyclopentadien wieder zu lösen, wurden noch 80 ml Toluol zugefügt. Dann wurden 0,75 M t-Butylhypochlorit langsam zugetropft, so daß die Temperatur zwischen -30 und -26° blieb. Nach Zugabe der halben Menge Hypochlorit begann NaCl auszufallen. Von da an wurde auch keine Reaktionswärme mehr beobachtet. Die stark sauer reagierende Lösung wurde i. V. eingengt, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde ein dunkelbraunes, zähes Öl (42,3 g) erhalten.

ten, das bei 0,6 Torr destilliert wurde. Neben 15,9 g eines Gemisches aus Toluol und Benzylchlorid ($n_D^{20}=1,5289$) gingen bei 80-150° noch 15,3 g eines viskosen Öles über ($n_D^{20}=1,5746$). Es hinterblieb ein schwarzer Rückstand (8,2 g), aus dem mit Alkohol keine weiteren Produkte extrahiert werden konnten. Die Hauptmenge wurde mehrfach destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

a) $KP_{0,5}$:	80- 95°	FP: 70-71°	1,2 g Diphenyl
b)	117-118°	$n_D^{20}=1,5712$	1,7 g Chlorgehalt: 29,2 %
c)	122-125°	1,5778	1,8 g
d)	132°	1,5862	2,2 g Chlorgehalt: 42,4 %
e)	135-136°	1,5820	2,1 g
f)	140-145°	1,5746	1,2 g

Von den Fraktionen b, d und e wurden IR-Spektren aufgenommen. Eine Probe der Fraktion d wurde mit Maleinsäureanhydrid in abs. Xylol 8 Std. am Rückfluß gekocht. Aus der schwarzen Lösung wurde nach wiederholter Klärung mit A-Kohle lediglich eine geringe Menge des Ausgangsproduktes isoliert.

Versuch 9: Einwirkung von 2,5 val t-Butylhypochlorit auf

Methylcyclopentadien

Analog zu Vers. 5 wurden 0,1 M Methylcyclopentadien und 0,1 M Natrium in 200 ml abs. Methanol gelöst. Bei -20° wurde t-Butylhypochlorit zugetropft, bis nach Zugabe von 0,25 M ein Niederschlag von NaCl ausfiel. Nach 2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet. Zwischen 105-140°/16 Torr gingen 10,4 g eines gelben Öles ($n_D^{20}=1,5113$) über, die noch weiter fraktioniert wurden:

a) KP_2 :	55- 60°	$n_D^{20}=1,4763$	ca. 1 g
b)	84- 88°	1,5162	1,3 g
c)	92- 98°	1,5256	2,8 g
d)	110-115°	1,5008	2,0 g
e)	120-130°	1,5064	1 g

Versuch 10: Einwirkung von 2,0 val t-Butylhypochlorit auf

Methylcyclopentadien

Zu einer Lösung von 0,15 M Methylcyclopentadien und 0,15 M Natrium in 300 ml abs. Methanol wurden 0,3 M t-Butylhypochlorit bei -30° langsam zugetropft. Nach einstdg. Rühren in der Kälte hatten sich nur unbedeutende Mengen NaCl am Kolbenrand abgeschieden. Das noch stark alkalische Reaktionsgemisch wurde in der Kälte mit 1n HCl neutralisiert (Verbrauch: 118 ml). Nachdem ein Teil des Methanols i. V. abgezogen war, wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Rohprodukt: Braungelbes Öl, $n_D^{20}=1,5020$, 18,6 g. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation gelang die Aufspaltung in kleine Mengen folgender Substanzen:

	KP ₁₇	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	55- 60°	1,4848	1,4 g	55,7	7,2	26,8
b)	65- 67°	1,4745	2,7 g	55,7	7,2	26,8
c)	101-102°	1,5448	3,1 g	28,5	1,4	68,6
d)	107-108°	1,5482	(nur wenige Tropfen)			

Das IR-Spektrum der Fraktion c entsprach bis auf eine geringe Absorption im Bereich der C-O-C-Valenzschwingungen ($9,2 \mu$) dem des Methylpentachlorcyclopentadiens (28,6 % C, 1,2 % H, 70,2 % Cl).

Versuch 11: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Methylcyclopentadien in Gegenwart von 2 val Natriummethylat

0,15 M Methylcyclopentadien wurden in eine Lösung von 0,3 M Natrium in 350 ml abs. Methanol gegeben. Bei -30° wurde dann in der üblichen Chlorierungsapparatur solange t-Butylhypochlorit zugetropft, bis ein Niederschlag von NaCl ausfiel (Verbrauch: 0,37 M). Danach wurde noch eine Std. lang in der Kälte gerührt und das hellgelbe Gemisch dann i. V. eingengt. Hierbei färbte sich die stark alkalisch reagierende Lösung kräftig blau und später schwarz. Zur Vermeidung einer weiteren Zersetzung wurde mit verd. HCl neutralisiert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Rohprodukt: 10,2 g eines gelben Öles, $n_D^{20}=1,4992$. Nach wiederholter frakt. Destillation wurden erhalten:

a) KP ₁₆ :	51- 55°	$n_D^{20}=1,4825$	0,8 g
b)	62- 63°	1,4752	1,5 g
c)	64- 68°	1,4818	0,7 g
d)	76- 78°	1,5000	0,6 g
e)	80- 86°	1,5152	0,7 g
f)	95-102°	1,5325	1,0 g
g)	100-108°	1,5360	0,9 g

Fraktion f wurde mit Maleinsäureanhydrid längere Zeit erhitzt, ohne daß sich bei der Aufarbeitung ein Derivat isolieren ließ. Beim Erhitzen der Fraktion g mit C₅Cl₆ trat Verkohlung ein.

Versuch 12: Einwirkung von 2 val t-Butylhypochlorit auf Äthylcyclopentadien

Analog zu Vers. 6 wurde eine Lösung von 0,1 M Natriummethylat in 200 ml abs. Methanol mit 0,1 M Äthylcyclopentadien versetzt. In der üblichen Versuchsanordnung wurden dann bei -30° unter Stickstoff 0,2 M t-Butylhypochlorit langsam zugetropft. Nach einstündigem Rühren in der Kälte wurde an der Kolbenwand nur eine geringe NaCl-Abscheidung beobachtet. Die noch stark alkalische Lösung wurde mit verd. HCl neutralisiert und danach aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes ergab 11,2 g eines gelben Öles ($n_D^{20}=1,4890$), die etwa fünfmal fraktioniert destilliert wurden:

a) KP ₂ :	48- 53°	$n_D^{20}=1,4757$	2,1 g
b)	57- 61°	1,4828	1,0 g
c)	65- 71°	1,5024	0,5 g
d)	79- 84°	1,5247	1,2 g
e)	90-110°	1,5284	0,8 g

Die IR-Spektren der Substanzen stimmten mit denen aus Vers. 6 gut überein.

Versuch 13: Einwirkung von 1,0 val t-Butylhypochlorit auf t-Butylcyclopentadien

Zu einer Lösung von 0,25 M Natrium in 500 ml abs. Methanol wurden

0,25 M t-Butylcyclopentadien gegeben. Unter Kühlung auf -30° wurden dann 0,25 M t-Butylhypochlorit langsam zugetropft. Anschließend wurde 3 Std. lang bei 0° gerührt und die stark alkalische Lösung dann mit verd. HCl neutralisiert. Bei der Aufarbeitung wurde ein rotgefärbtes Öl von würzigem Geruch erhalten, dessen Destillation ($KP_2: 50-120^{\circ}$) 22,5 g eines gelben Öls ($n_D^{20}=1,5020$) ergab. Als Rückstand hinterblieben 13 g einer zähflüssigen schwarzen Masse, aus der mit Äthanol lediglich 2,4 g dimeres t-Butylcyclopentadien extrahiert werden konnten. Das Destillat hatte sich am nächsten Tag schwarz verfärbt. Durch weitere Fraktionierung konnten daraus drei Substanzen abgetrennt werden, deren IR-Spektren aufgenommen wurden:

- a) $KP_1: 47-50^{\circ}$, $n_D^{20}=1,4672$; 0,6 g; farbl. Flüssigkeit
- b) $57-58^{\circ}$, $1,4615$; 4,5 g; hellgelbe Flüssigkeit
- c) $85-95^{\circ}$, $1,5182$; 2,1 g; gelbes Öl
- d) Zersetzungsrückstand: 8,5 g.

Das Spektrum der Fraktion c zeigte gute Übereinstimmung mit dem der Fraktion c aus Vers. 7. Fraktion b ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte: 69,0 % C; 10,1 % H; 8,4 % Cl. Eine Probe davon wurde mit Maleinsäureanhydrid einige Std. in abs. Xylol am Rückfluß gekocht. Aus dem völlig schwarzen Produkt konnte nur wenig Maleinsäure und etwas Fumarsäure isoliert werden. Auch die Umsetzung einer Probe mit C_5Cl_6 führte nicht zu einem Dien-Addukt, sondern nur zur Verkohlungs.

3) Chlorierung mittels t-Butylhypochlorit in methanolischer Kaliumhydroxydlösung

Vers. 14: Einwirkung von methanolischen KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration auf C_5Cl_6

Es wurden Lösungen von wechselnden Mengen KOH in abs. Methanol hergestellt, deren genauer Gehalt durch Titration bestimmt wurde. Zu jeweils 100 ml dieser methanol. KOH-Lösungen wurden bei -30° in N_2 -Atmosphäre 13,6 g C_5Cl_6 (0,05M) unter Rühren zugegeben. Da-

nach wurde noch 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Ausgefallenes KCl wurde abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Die Lösung wurde mit 1n H_2SO_4 titriert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. V. destilliert.

a) Molverhältnis 1 : 1

KOH-Gehalt: 49,51 mM; Rücktitration: 11,18 ml.

Umgesetztes KOH: 38,32 mM. (Bildg. von 38,3 % Dimethoxyderivat=II)

Rückstand: 12,1 g, $n_D^{20}=1,5504$ (37,4 % II)

Destillat: 10,2 g, 1,5509 (36,2 % II)

Umsetzung zu Dimethoxytetrachlorcyclopentadien: 37,3 %

b) Molverhältnis 2 : 1

KOH-Gehalt: 96,64 mM; Rücktitration: 28,16 ml.

Umgesetztes KOH: 68,48 mM (68,48 % II)

Rückstand: 11,6 g, $n_D^{20}=1,5383$ (66,8 % II)

Destillat: 10,4 g, 1,5394 (64,2 % II)

Umsetzung zu Dimethoxytetrachlorcyclopentadien: 66,5 %

c) Molverhältnis 2,8 : 1

KOH-Gehalt: 139,2 mM; Rücktitration: 56,38 ml.

Umgesetztes KOH: 82,8 mM (82,8 % II)

Rückstand: 13,3 g, $n_D^{20}=1,5343$ (76,8 % II)

Destillat: 10,7 g, 1,5328 (80,6 % II)

Umsetzung zu Dimethoxytetrachlorcyclopentadien: 80,1 %.

Aus den IR-Spektren der Destillate ging hervor, daß es sich um Gemische aus C_5Cl_6 und Dimethoxytetrachlorcyclopentadien handelte.

Versuch 15: Chlorierung von Methylcyclopentadien

a) In der oben beschriebenen Apparatur wurden 0,2 M Methylcyclopentadien zu einer Lösung von 0,2 M KOH in 400 ml Methanol gegeben. Es wurde auf -30° abgekühlt und unter N_2 im Dunkeln mit t-Butylhypochlorit bis zur Neutralisation versetzt. Dies war nach Zugabe von 0,56 M der Fall, während bereits nach Zugabe von

0,5 M ein Niederschlag von KCl beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf $+20^{\circ}$ auftemperiert und noch $1/2$ Std. gerührt. Dann wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abziehen des Äthers hinterblieben 26,5 g eines rotbraunen Öls ($n_D^{20}=1,5178$). Durch mehrfache Wiederholung der fraktionierten Destillation wurden folgende Produkte isoliert:

	KP	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	KP ₁₆ : 63-65 ^o	1,4765	2,6 g	53,4	6,6	30,2
b)	73-75 ^o	1,4905	1,1 g	-	-	-
c)	KP _{0,5} : 45-47 ^o	1,5311	3,7 g	31,0	2,0	62,9
d)	62 ^o	1,5452	4,2 g	29,5	1,6	67,9

Von den Fraktionen wurden IR-Spektren aufgenommen.

Eine Probe der Fraktion d wurde mit Maleinsäureanhydrid in abs. Xylol 5 Std. am Rückfluß gekocht. Aus dem schwarzen Reaktionsprodukt konnte neben wenig unverändertem Ausgangsprodukt nur noch Maleinsäure isoliert werden. Bei der Umsetzung einer weiteren Probe mit Cyclopentadien in abs. Xylol wurden keine definierten Produkte erhalten.

Versuch 15 b:

Der Versuch 15 a wurde mit den gleichen Substanzmengen wiederholt, wobei zusätzlich noch 0,3 M Toluol (27,6 g) zugefügt wurden. Die Zugabe von t-Butylhypochlorit führte nach 0,65 M zur Neutralisation der Reaktionsmischung. Als Rohprodukt wurden 28,2 g eines rotbraunen Öls ($n_D^{20}=1,5194$) erhalten. Die weitere Auftrennung durch fraktionierte Destillation erbrachte die gleichen Produkte wie in Vers. 15 a. Außerdem wurden jedoch noch 6,7 g Benzylchlorid isoliert.

Versuch 15 c:

Analog zu den beiden vorausgegangenen Versuchen wurde eine Lösung aus je 0,2 M KOH und Methylcyclopentadien in 400 ml Methanol mit 0,3 M Toluol und 1,5 g (4mM) Ferriciniumtetrachloroferrat(III) versetzt und bei -30° im Dunkeln unter N₂ mit t-Butylhypochlorit behan-

delt. Nach Zugabe von 80,4 g (0,74 M) reagierte die Mischung neutral. Der Niederschlag aus KCl und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde abfiltriert und das Filtrat wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert:

a) KP_{16} :	63-67°	$n_D^{20}=1,4775$,	0,8 g;
b)	72-76°	1,4940,	1,8 g;
c) $\text{KP}_{0,6}$:	50-55°	1,5285,	4,1 g;
d)	60-65°	1,5374,	3,7 g;
e)	65-70°	1,5130,	2,2 g;
f)	70-74°	1,4970,	1,3 g.

Die IR-Spektren der Fraktionen a-d entsprachen denen aus Vers. 15 a, die der Fraktionen e und f zeigten große Ähnlichkeit mit den Produkten c und d aus Vers. 5. Es wurde weder Benzylchlorid noch Chlortoluol gefunden.

Versuch 16: Chlorierung von Äthylcyclopentadien

In eine Lösung von 0,2 M KOH und 0,2 M Äthylcyclopentadien in 400 ml Methanol wurde nach Abkühlung auf -30° unter Temperaturkontrolle insgesamt 1 M t-Butylhypochlorit zugetropft. Während die Umsetzung zunächst stark exotherm verlief, wurde nach Zugabe von 0,4 M keine wesentliche Wärmemenge mehr frei. Als 0,5 M Hypochlorit zugetropft waren, fiel ein Niederschlag von KCl aus. Beim Auftemperieren wurde durch dosierte Zugabe von methanol. KOH dafür gesorgt, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb. Nach Zugabe von insgesamt 0,16 M KOH war die Lösung bei Zimmertemperatur neutral. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat destilliert. Dabei blieb ein hellbraunes Öl (36,4 g, $n_D^{20}=1,4990$) zurück, das sich rasch schwarz färbte. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation konnten die folgenden Produkte erhalten werden, von denen auch IR-Spektren aufgenommen wurden:

a) $\text{KP}_{0,5}$:	52-53°	$n_D^{20}=1,5073$,	4,1 g;	Chlorgehalt: 44,4 %
b)	64-65°	1,5235,	5,4 g;	54,4 %
c)	80-82°	1,4885,	3,7 g;	34,6 %.

Versuch 17: Chlorierung von t-Butylcyclopentadien

Eine Lösung von 0,2 M KOH in 500 ml Methanol wurde mit 0,2 M t-Butylcyclopentadien versetzt und auf -30° abgekühlt. Unter N_2 wurde dann 1 M t-Butylhypochlorit langsam zugetropft. Nach Zugabe von etwa 0,5 M fiel ein weißer Niederschlag aus. Als die Mischung nach Zugabe von 0,8 M Hypochlorit neutral reagierte, wurden nochmals 0,1 M KOH zugegeben. Dadurch wurde auch bei Reaktionsende noch ein alkalisches Milieu erzielt. Die Mischung wurde langsam auftemperiert, der KCl-Niederschlag abgesaugt. Als Rohprodukt wurde ein dunkelrotes Öl (43,7 g, $n_D^{20}=1,5210$) erhalten, das durch vielfach wiederholte frakt. Dest. weiter aufgetrennt wurde:

a) $KP_{0,4}$:	$53-57^{\circ}$,	$n_D^{20}=1,4732$;	3,3 g;	Chlorgehalt: 10,1 %
b)	86° ,	1,5285;	7,2 g;	47,2 %
c)	96° ,	1,5128;	2,0 g;	44,0 %
d)	$120-122^{\circ}$,	1,5265;	4,5 g;	
e)	132° ,	1,5320;	2,6 g;	47,0 %.

Aus den IR-Spektren ging hervor, daß nur Fraktion b aus einem Gemisch von stark chlorierten t-Butylcyclopentadienen und Methoxyderivaten bestand. Fraktion a enthielt Cyclopentenderivate.

Versuch 18: Chlorierung von Phenylcyclopentadien

21,3 g Phenylcyclopentadien (0,15M) wurden in 80 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 0,15 M KOH in 400 ml Methanol vereinigt. Bei -30° wurden hierzu in der üblichen Versuchsanordnung unter N_2 0,75 M t-Butylhypochlorit zugetropft. Nach Zugabe der halben Menge begann die Abscheidung von KCl. Durch weitere Zugabe von methanol. KOH (insgesamt 0,07M) wurde das Reaktionsgemisch stets schwach alkalisch gehalten. Nach dem Auftemperieren und dem Abfiltrieren des KCl wurden die Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand hinterblieb ein dunkelbraunes, hochviskoses Öl (46,5 g). Versuche zur Auftrennung durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln schlugen fehl. Die Anwendung der Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Kieselgel) ermöglichte zwar die Abtrennung eines lackartigen Polymeri-

sats (13,4 g), erbrachte jedoch keine einheitlichen Produkte. Daher wurde wiederum mittels frakt. Destillation aufgetrennt:

a)	KP _{0,6} :	38- 41°,	n _D ²⁰ =1,5355,	8,2 g;	Benzylchlorid
b)		75- 77°,	1,5000,	0,4 g;	
c)		80-100°,	FP: 71°,	1,4 g;	Diphenyl
d)		118-120°,	n _D ²⁰ =1,5717,	1,7 g;	Chlorgehalt: 29,2 %
e)		124°,	1,5768,	2,3 g;	34,0 %
f)		134°,	1,5871,	3,4 g;	42,4 %
g)		134-136°,	1,5815,	1,5 g;	
h)		142-144°,	1,5758,	1,0 g;	

Von allen Fraktionen wurden IR-Spektren aufgenommen.

4) Chlorierung substituierter Cyclopentadienylkaliumverbindungen mit t-Butylhypochlorit

Versuch 19: Chlorierung von Cyclopentadienylkalium

5,85 g Kalium (0,15M) wurden in 400 ml abs. Toluol bei etwa 70-80° unter N₂ mit einem Vibrator fein zerstäubt. Bei einer Temperatur von etwa 25° wurden 0,1 M Cyclopentadien langsam zugetropft. Unter H₂-Entwicklung bildete sich ein gelbbrauner Brei, der noch überschüssiges Kalium enthielt. Die Mischung wurde auf -30° abgekühlt und dann tropfenweise mit insgesamt 0,6 M t-Butylhypochlorit versetzt. In stark exothermer Reaktion färbte sich die Mischung allmählich schwarz. Die Zugabe von weiterem Hypochlorit bewirkte keine Temperaturerhöhung mehr. Obwohl nach der Umsetzung noch 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt wurde, war in der Reaktionsmischung noch hellglänzendes Kalium zu erkennen. Zur Zersetzung wurden zunächst kleine Portionen in Eiswasser gegossen. Dabei kam es jedoch immer wieder zur Entzündung des Toluols durch Kalium. Selbst nach längerem Rühren kam es durch eingeschlossene Kaliumreste noch häufig zum Entflammen - z. T. erst beim späteren Ausschütteln im Scheidetrichter. Auch die Zersetzung mit Alkohol an Stelle von Wasser führte wiederholt zur Entzündung. Außerdem ließ sich das Äthanol-Toluol-Gemisch mit Was-

ser besonders schwer ausschütteln. Schließlich wurde die org. Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 25,4 g eines schwarzen Öles zurück, aus dem durch Destillation eine gelbe Flüssigkeit (20,2 g, $n_D^{20}=1,5562$) erhalten wurde. Anschließende fraktionierte Destillation erbrachte folgende Auftrennung:

a) $\text{KP}_{0,2}$:	38-42°	$n_D^{20}=1,5379$	5,4 g;
b)	54-56°	1,5548	1,2 g;
c)	57-58°	1,5608	2,3 g;
d)	58-59°	1,5642	8,6 g.

Aus den IR-Spektren ging hervor, daß die Fraktion a aus Benzylchlorid bestand, Fraktion d aus C_5Cl_6 . Die Fraktionen b und c enthielten ebenfalls C_5Cl_6 , waren aber noch mit anderen Substanzen verunreinigt.

Versuch 20: Chlorierung von Methylcyclopentadienylkalium

Unter N_2 wurden 0,2 M Kalium in 400 ml Toluol auf 70-80° erwärmt und mit einem Vibrator fein zerstäubt. Nach dem Abkühlen auf etwa 60° wurden 0,2 M Methylcyclopentadien zugetropft. Unter H_2 -Entwicklung bildete sich ein braun gefärbter Brei, der auf -30° abgekühlt wurde. Sehr vorsichtig wurden 108,6 g t-Butylhypochlorit (1M) zugetropft, wobei die Temperatur sorgfältig kontrolliert wurde. Nach der sehr heftigen Reaktion wurde langsam erwärmt und filtriert. Dabei blieben 24,8 g eines schwarzen Niederschlages zurück, die bis auf 4,4 g Polymerisat in Wasser löslich waren. Diese wäßrige Lösung reagierte stark alkalisch und enthielt noch größere Mengen Chlorid.

Die org. Lösung wurde destilliert. Nachdem t-Butanol und Toluol abgezogen waren, blieben 49,5 g eines dunklen Öles zurück, die bei vielfach wiederholter frakt. Destillation folgende Produkte ergaben:

	KP	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a) KP_{12} :	62-66°	1,5370	2,6 g	-	-	-
b) $\text{KP}_{1,3}$:	40-41°	1,5308	6,7 g	51,5	3,8	44,7
c) $\text{KP}_{0,4}$:	42,5°	1,5342	4,5 g	33,2	1,8	65,1
d)	61,5°	1,5486	12,3 g	28,7	1,3	70,0

Die ersten beiden Fraktionen färbten sich bei der Aufbewahrung dunkel. Ihre IR-Spektren zeigten als wesentlichen Bestandteil Benzylchlorid, außerdem jedoch noch eine andere Substanz, die sich nicht rein abtrennen ließ. Vermutlich handelt es sich dabei um Methyltrichlorcyclopentadien. Legt man den interpolierten Brechungsindex dieser Verbindung ($n_D^{20} \approx 1,5240$) zugrunde, so würde man bei Fraktion b auf eine Mischung aus 55 % Methyltrichlorcyclopentadien und 45 % Benzylchlorid schließen können. Auch die für ein derartiges Gemisch errechnete Zusammensetzung (51,5 % C, 4,0 % H, 44,5 % Cl) stimmt mit dem gefundenen Wert gut überein.

Fraktion c besteht aus Methyltetrachlorcyclopentadien (ber. 33,1 % C, 1,8 % H, 65,1 % Cl; IR-Spektrum Nr. 1), während Fraktion d aus Methylpentachlorcyclopentadien besteht (ber. 28,6 % C, 1,2 % H, 70,2 % Cl; IR-Spektrum Nr. 2). Aus keinem dieser Produkte konnte durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid ein Dien-Addukt hergestellt werden.

Versuch 21: Einwirkung von 2,5 val t-Butylhypochlorit auf Methylcyclopentadienylkalium

Analog zu Vers. 20 wurden 0,2 M Kalium mit 0,2 M Methylcyclopentadien umgesetzt, anschließend jedoch mit nur 0,5 M t-Butylhypochlorit behandelt. Danach reagierte die dunkelbraune Mischung noch stark alkalisch und ließ sich nicht filtrieren. Daher wurde zunächst mit Wasser (+ verd. HCl) ausgeschüttelt. Als Rohprodukt wurden 27,3 g eines dunklen Öles erhalten. Durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation konnten daraus folgende Substanzen isoliert werden, die durch IR-Spektren identifiziert wurden:

- | | | |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| a) $KP_{1,2}$: | 40-44°, $n_D^{20} = 1,5310$, | 6,2 g (s. Fraktion 20 b) |
| b) $KP_{0,4}$: | 42-43°, 1,5345, | 5,4 g (Methyltetrachlorcyclop.) |
| c) | 61-62°, 1,5485, | 9,2 g (Methylpentachlorcyclop.) |

Versuch 22: Chlorierung von Äthylcyclopentadienylkalium

Eine Suspension von 0,2 M Kalium in 200 ml abs. Benzol wurde unter N_2 bei etwa 60° mit 0,2 M Äthylcyclopentadien umgesetzt. Nach Zuga-

be von 450 ml abs. Toluol wurden in der üblichen Versuchsanordnung insgesamt 108,6 g t-Butylhypochlorit sehr vorsichtig eingetropft (anfangs überaus heftige Reaktion). Es resultierte eine schwarzbraune Mischung, die noch stark alkalisch reagierte. Ein sehr feiner, stark hygroskopischer Niederschlag wurde abfiltriert. Danach reagierte die Lösung neutral. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel hinterblieben 42,0 g eines schwarzen Öles, die durch frakt. Destillation aufgetrennt wurden:

	KP _{0,4} ²⁰	n _D ²⁰	Menge	% C	% H	% Cl
a)	34°	1,5376	4,7 g	(Benzylchlorid)		
b)	40°	1,5203	3,6 g	43,0	3,6	53,4
c)	58°	1,5315	5,2 g	36,1	2,7	61,0
d)	65°	1,5422	7,9 g	32,0	1,9	66,8

Für die chlorierten Äthylcyclopentadiene (IR-Spektren Nr. 3-5) wird folgende Zusammensetzung berechnet:

$C_7H_7Cl_3$; M = 197,5; 42,6 % C; 3,6 % H; 53,8 % Cl

$C_7H_6Cl_4$; M = 231,9; 36,2 ; 2,6 ; 61,2

$C_7H_5Cl_5$; M = 266,4; 31,6 ; 1,9 ; 66,5

Versuche zur Herstellung von Dien-Addukten mit Maleinsäureanhydrid verliefen ohne Erfolg.

Versuch 23: Chlorierung von t-Butylcyclopentadienylkalium

Unter N_2 wurden 0,25 M Kalium in 200 ml abs. Benzol bei etwa 60° mit 0,25 M t-Butylcyclopentadien zur Kaliumverbindung umgesetzt. Es hatte sich ein gelbbrauner Kristallbrei gebildet. Nach Zusatz von 450 ml abs. Toluol wurden bei -30° 1,25 M t-Butylhypochlorit vorsichtig zugetropft (anfangs überaus heftige Reaktion). Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Rohprodukt: Rotbraunes Öl, 92,0 g, $n_D^{20} = 1,5335$.

Durch vielfach wiederholte frakt. Destillation wurden die folgenden Substanzen abgetrennt, die durch IR-Spektren (Nr. 6-10) und Analysen charakterisiert wurden:

	KP _{0,4}	n _D ²⁰	Menge	% C	% H	% Cl
a)	31-32°	1,5391	12,2 g	(Benzylchlorid)		
b)	55-57°	1,5135	2,2 g	-	-	37,4
c)	66-68°	1,5225	2,7 g	47,5	4,9	47,1
d)	72°	1,5315	5,9 g	41,7	3,9	53,8
e)	86-87°	1,5438	10,7 g	36,7	3,1	59,9
f)	Weißer Kristalle		8,5 g	36,4	3,0	60,3
	FP: 60,5°					

Für die chlorierten t-Butylcyclopentadiene wird folgende Zusammensetzung berechnet:

$C_9H_{12}Cl_2$: M = 191,1; 56,6 % C; 6,3 % H; 37,1 % Cl

$C_9H_{11}Cl_3$: M = 225,6; 47,9 ; 4,9 ; 47,2

$C_9H_{10}Cl_4$: M = 260,0; 41,6 ; 3,9 ; 54,5

$C_9H_9Cl_5$: M = 294,5; 36,7 ; 3,1 ; 60,2

Die Fraktionen b und c färbten sich rasch dunkel. Von den Fraktionen d und e wurden Proben mit Maleinsäureanhydrid 8 Std. in Xylol am Rückfluß gekocht, ohne daß hierbei definierte Produkte isoliert werden konnten. Fraktion f wurde durch Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum als dimeres t-Butylpentachlorcyclopentadien charakterisiert. Eine Probe des t-Butylpentachlorcyclopentadiens (Frakt. e) wurde eine Std. lang auf 80-90° erhitzt. Dabei hatte sich die Substanz etwas dunkler gefärbt, jedoch konnte kein Dimeres, sondern nur unverändertes Ausgangsprodukt erhalten werden.

Versuch 24: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Di-t-butyl-dicyclopentadien in Gegenwart von Kalium

Zu einer Suspension von 0,1 M fein zerstäubtem Kalium in 200 ml abs. Toluol wurde unter N_2 eine Lösung von 0,05 M Di-t-butyl-dicyclopentadien in 50 ml abs. Toluol bei etwa 80° zugetropft. Dabei wurde weder eine Gasentwicklung noch eine Verfärbung beobachtet. Nach dem Abkühlen auf -30° wurden zu dieser Mischung 0,5 M t-Butylhypochlorit langsam zugefügt. Während zunächst gar keine Reaktion beobachtet wurde, setzte etwa nach Zugabe der halben Menge eine sehr plötzli-

che Reaktion ein, bei der die Temperatur im Kolben auf etwa $+50^{\circ}$ anstieg und die Mischung sich dunkel verfärbte. Als die Temperatur wieder auf -30° gefallen war, wurde das Zutropfen fortgesetzt, ohne daß es zu weiterer Erwärmung kam. Später wurde die Mischung auf $+20^{\circ}$ erwärmt und der überwiegend aus KCl bestehende Niederschlag abfiltriert. Nach dem Abziehen des t-Butanols und Toluols blieb ein dunkles Öl (53,5 g) zurück, aus dem zwischen $65-75^{\circ}/16\text{Torr}$ insgesamt 21,8 g Benzylchlorid abdestilliert wurden. Danach destillierte bei einem Druck von 0,5 Torr bis 120° Badtemp. nichts mehr über. Der Rückstand (21 g) wurde in Äthanol aufgenommen und mehrmals mit A-Kohle geklärt. Es konnten jedoch weder durch Einengen noch durch Kombination verschiedener Lösungsmittel irgendwelche Produkte isoliert werden.

Versuch 25: Chlorierung von Phenylcyclopentadienylkalium

a)

Eine Lösung von 0,15 M Phenylcyclopentadien (IR-Spektrum Nr. 11) in 50 ml abs. Toluol wurde bei 60° unter N_2 in eine Suspension von 0,15 M Kalium in 200 ml abs. Toluol eingetropft. Unter Verfärbung und geringer Gasentwicklung kam es zur Abscheidung schmieriger brauner Flocken, die auch bei Zugabe von weiterem Toluol nicht in Lösung gingen. Nach dem Abkühlen auf -30° wurden 0,75 M t-Butylhypochlorit eingetropft, wobei bis zum Ende Reaktionswärme frei wurde. Die bereits sauer reagierende Mischung wurde mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Abdestillieren von t-Butanol, Toluol und von 48,6 g Benzylchlorid hinterblieben 32,0 g eines viskosen dunklen Öles ($n_{\text{D}}^{20}=1,590$). Durch Zusatz von Petroläther konnten 7,8 g Polymerisat ausgefällt werden. Trotz Behandlung mit A-Kohle konnten keine Kristalle ausgefällt werden. Daher wurde i. V. destilliert:

Destillat: $\text{KP}_{0,4}$: $45-135^{\circ}$, $n_{\text{D}}^{20}=1,5775$; 11,1 g

Rückstand: lackartig, schwarz; 10,4 g.

Durch abwechselnde frakt. Destillation und Kristallisation wurden aus dem Destillat zunächst 3,5 g Diphenyl abgetrennt. Die weitere Fraktionierung der fl. Produkte konnte wegen der geringen Menge

nicht bis zu völlig einheitlichen Verbindungen fortgesetzt werden. So wurden folgende Produkte erhalten, die durch IR-Spektren (Nr. 12 u. 13) und Analysen bestimmt wurden:

	KP _{0,4}	n _D ²⁰	Menge	% C	% H	% Cl
a)	101-103°	1,5765	0,3 g	-	-	-
b)	126-127°	1,6013	1,2 g	53,5	3,0	42,1
c)	133-135°	1,6084	0,8 g	47,0	2,3	50,3

Für die chlorierten Phenylcyclopentadiene wird folgende Zusammensetzung berechnet:

$C_{11}H_7Cl_3$: M = 245,5; 53,8 % C; 2,9 % H; 43,3 % Cl

$C_{11}H_6Cl_4$: M = 280,0; 47,2 ; 2,2 ; 50,6

Versuch 25 b:

In 150 ml abs. Toluol wurden 0,08 M Kalium unter N_2 bei -15° mit 0,08 M Phenylcyclopentadien versetzt. Da keine Reaktion eintrat, wurde die Mischung langsam erwärmt. Etwa ab +10° verfärbte sich die Lösung unter Abscheidung brauner Flocken. Es konnte jedoch keine Gasentwicklung beobachtet werden. Nachdem die Mischung 3 Std. bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde auf -20° abgekühlt. Dann wurden 0,4 M t-Butylhypochlorit zugefügt, wobei eine ständige, jedoch geringe Erwärmung auftrat. Da in der dunklen Mischung noch element. Kalium enthalten war, kam es bei der späteren Zersetzung mit Wasser wiederholt zur Entzündung. Die Aufarbeitung des Rohproduktes (25,5 g) erfolgte in gleicher Weise wie in Vers. 25 a. Dabei wurden 9,7 g Benzylchlorid, 0,3 g Diphenyl sowie 2,3 g eines gelben Öles ($n_D^{20}=1,5985$) erhalten, das nicht weiter fraktioniert wurde.

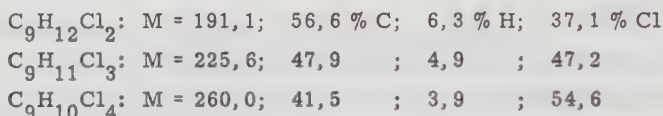
Versuch 26: Chlorierung von Diäthylcyclopentadienylkalium

0,2 M Kalium wurden in 400 ml abs. Toluol unter N_2 bei 80° fein zerstäubt und anschließend mit 0,2 M Diäthylcyclopentadien umgesetzt. Unter H_2 -Entwicklung färbte sich die Mischung hellbraun. Danach wurde auf -30° abgekühlt und vorsichtig mit 0,8 M t-Butylhypochlorit versetzt. Nachdem das ausgefallene Kalium-t-butylat abfiltriert worden

war, reagierte die Lösung neutral. Aus dem Rohprodukt (57,3 g) wurden zunächst 11,2 g Benzylchlorid abgetrennt, das noch durch geringe Mengen einer zersetzlichen Verbindung verunreinigt war. Der Rest wurde durch vielfach wiederholte frakt. Destillation in weitgehend einheitliche Substanzen zerlegt, die durch IR-Spektren (Nr. 14-16) und Analysen bestimmt wurden:

	KP _{0,2}	n_D^{20}	Menge	% C	% H	% Cl
a)	47°	1,5062	4,4 g	56,2	6,0	37,4
b)	59-60°	1,5152	5,8 g	47,8	4,8	47,6
c)	70-71°	1,5223	4,6 g	42,0	4,0	54,2

Für die chlorierten Diäthylcyclopentadiene wurden folgende Werte berechnet:



5) Addition von Hypochlorit an Cyclopentadiene

Zu jeweils 0,2 M des Cyclopentadiens wurden in 30 ml Methanol (0,8M) unter Eiskühlung 21,7 g t-Butylhypochlorit (0,2M) zugetropft. Danach wurde 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, wobei sich die Mischungen meist verfärbten. Es wurde mit Wasser versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abziehen des Chloroforms hinterblieb das Rohprodukt als gefärbte Flüssigkeit, die i. V. destilliert wurde. Zur Charakterisierung der Substanz wurde eine Probe durch frakt. Destillation weiter gereinigt.

Versuch 27: Herstellung von Methylchlorcyclopentenylmethyläther

Rohprodukt: braunes Öl, 26,7 g.

Destillat: farblose Flüssigkeit von kräftigem Geruch;

KP₁₆: 62-74°, n_D^{20} = 1,4733; Ausbeute: 17,3 g (59 % d. Th.)

Reinsubstanz: KP₁₆: 68-69°, n_D^{20} = 1,4722; IR-Spektrum Nr. 19

Analyse: gef. 57,5 % C; 7,3 % H; 24,1 % Cl.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}$: ber. 57,4 % C; 7,6 % H; 24,1 % Cl.

Versuch 28: Herstellung von Äthylchlorcyclopentenylmethyläther

Rohprodukt: dunkelbraunes Öl, 32 g.

Destillat: gelbliche Flüssigkeit von kräftigem Geruch.

KP₃: 70-90°; $n_D^{20}=1,4781$, Ausbeute: 21,4 g (67 % d. Th.)

Reinsubstanz: KP_{0,5}: 36-38°, $n_D^{20}=1,4741$; IR-Spektrum Nr. 20

Analyse: gef. 59,7 % C; 8,0 % H; 22,2 % Cl;

C₈H₁₃ClO: ber. 59,9 % C; 8,1 % H; 22,0 % Cl.

Versuch 29: Herstellung von t-Butylchlorcyclopentenylmethyläther

Rohprodukt: goldgelbes Öl, 40 g.

Destillat: farblose Flüssigkeit von intensiv würzigem Geruch

KP_{0,5}: 35-68°; $n_D^{20}=1,4752$; Ausbeute: 33,4 g (88,6 % d. Th.)

Reinsubstanz: KP_{0,5}: 60-61°, $n_D^{20}=1,4728$; IR-Spektrum Nr. 21

Analyse: gef. 64,0 % C; 9,1 % H; 18,8 % Cl;

C₁₀H₁₇ClO: ber. 63,6 % C; 9,1 % H; 18,9 % Cl.

Versuch 30: Herstellung von 3-Chlor-5-methoxycyclopenten

Versuch 30 a: Herstellung nach obiger Vorschrift (s. a. ²⁰)

Rohprodukt: gelbliches Öl, 14,4 g.

Destillat: farblose Flüssigkeit, KP₁₅: 53-62°, $n_D^{20}=1,4738$;

Ausbeute: 10,6 g (39,7 % d. Th.)

Reinsubstanz: KP₁₅: 55-57°, $n_D^{20}=1,4734$; IR-Spektrum Nr. 17

Versuch 30 b: Gleiche Versuchsdurchführung wie bei Vers. 30 a,

jedoch wurden zusätzlich noch 0,3 M Toluol zugesetzt.

Nach dem Abziehen der leichtflüchtigen Produkte (einschließlich Toluol)

blieb ein gelbes Öl (15,2 g) zurück.

Destillat: a) KP₁₅: 52-62°, $n_D^{20}=1,4752$; 11,2 g (42 % d. Th.)

b) KP₃: 38-60°, 1,4830; 1,2 g.

Durch fraktionierte Destillation und spektroskopische Untersuchungen konnte weder Benzylchlorid noch Chlortoluol gefunden werden.

Versuch 30 c: Unter Verwendung der gleichen Mengenverhältnisse wie in Vers. 30 b erfolgte die Zugabe des t-Butylhypochlorits bei 0° unter

Ausschluß von Licht. Auch nach 1 Std. war noch jede Reaktion ausgeblieben. Erst nachdem die Reaktionsmischung dann einige Zeit im Tageslicht gestanden hatte, kam es zu einer heftigen Reaktion, die zum Aufsieden führte.

Rohprodukt: braunes Öl, 17,3 g.

Destillat: farblose Flüssigkeit, KP_{15} : 50-65°, n_D^{20} =1,4748,

Ausbeute: 9,7 g (36,4 % d. Th.)

Das IR-Spektrum des Destillats stimmte mit dem des Produkts aus Vers. 30 a überein. Benzylchlorid oder Chlortoluol wurden nicht gefunden.

Versuch 30 d: 0,2 M Cyclopentadien und 1,4 g Ferriciniumtetrachloroferrat(III) wurden in einem Gemisch aus 0,8 M Methanol und 0,3 M Toluol gelöst und bei 0° im Dunkeln tropfenweise mit 0,2 M t-Butylhypochlorit versetzt. Es kam sofort zu einer exothermen Reaktion, die bis zum Ende der Zugabe andauerte. Nach dem Abfiltrieren wurden die leichtflüchtigen Verbindungen abgezogen.

Rohprodukt: gelbes Öl, 16,7 g.

Destillat: farblose Flüssigkeit, KP_{15} : 52-60°, n_D^{20} =1,4740,

Ausbeute: 12,7 g (45,7 % d. Th.)

Das IR-Spektrum des Destillats stimmte mit dem Produkt aus Vers. 30 a überein. Benzylchlorid oder Chlortoluol wurden nicht gefunden.

Versuch 31: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf 3-Chlor-5-methoxycyclopenten

Zu einer Lösung von 0,2 M KOH in 400 ml Methanol wurden bei -30° unter N_2 0,2 M 3-Chlor-5-methoxycyclopenten zugefügt. Danach wurden langsam 1,2 M t-Butylhypochlorit eingetropft. Nur bis zur Zugabe von 0,2 M wurde eine Temperaturerhöhung beobachtet. Die Abscheidung eines weißen Niederschlages wurde erst gegen Ende des Zutropfens festgestellt. Beim Auftemperieren der Mischung, die durch überschüssiges Hypochlorit gelb gefärbt war, setzte ab -4° unter Wärmeentwicklung nochmals eine Reaktion ein. Durch Zugabe von methanolischer KOH (insgesamt 0,7 M) wurde das Gemisch laufend neutralisiert. Der

KCl-Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand (41 g) i. V. destilliert.

Destillat: gelbliche Flüssigkeit, $KP_{0,6}$: $64-72^{\circ}$, $n_D^{20}=1,4770$

Ausbeute: 23,3 g.

Reinsubstanz: $KP_{0,6}$: $67,5^{\circ}$, $n_D^{20}=1,4762$; IR-Spektrum Nr. 18.

Analyse: gef. 42,0 % C; 5,8 % H; 35,8 % Cl;

für Dichlordimethoxycyclopentan ($M = 199,1$) ber.:

$C_7H_{12}Cl_2O_2$: 42,2 % C; 6,1 % H; 35,6 % Cl.

6) Chlorabspaltung aus den chlorierten Cyclopentadienen durch methanolische KOH-Lösung

Je 0,02 M des chlorierten Cyclopentadiens wurden in 50 ml Methanol gelöst, mit genau 50 ml einer 1n methanolischen KOH ($F = 0,867$, d. h. 43,35 mM) versetzt und bei verschiedenen Temperaturen (a: 0° ; b: 25° ; c: 50°) 8 Std. lang gerührt. Danach wurde die überschüssige KOH durch Titration mit 1n HCl bestimmt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Chloroforms wurde das Rohprodukt destilliert. Aus dem Brechungsindex des Destillats wurde durch Interpolation die jeweils gebildete Menge an Dimethoxyderivat abgeschätzt (graph. Darst. s. Abb. 2). Als Brechungsindices der Dimethoxyderivate wurden folgende Größen verwendet:

Dimethoxytetrachlorcyclopentadien	$n_D^{20}=1,5258$
Dimethoxymethyltrichlorcyclopentadien	1,5040
Dimethoxyäthyltrichlorcyclopentadien	1,5060
Dimethoxy-t-butyltrichlorcyclopentadien	1,5275.

Diese Werte wurden aus den Abb. 4-7 entnommen.

Weiterhin wurde versucht, diese Methoxyderivate durch fraktionierte Destillation rein darzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß sie nur äußerst schwer von den unveränderten Ausgangsprodukten abzutrennen waren. So wurden aus den Vers. 33c und 34c Substanzen erhalten, deren Brechungsindices auf ein Monomethoxyderivat deuten:

"Methoxymethyltetrachlorcyclopentadien":

$KP_{0,4}$: 67° ; $n_D^{20}=1,5232$; Spektrum Nr. 22

"Methoxyäthyltetrachlorcyclopentadien":

KP_{0,4}: 71°; $n_D^{20}=1,5225$; Spektrum Nr. 23.

Wegen der geringen Substanzmengen konnte aber nicht ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei vielleicht um Gemische aus Dimethoxyalkyltrichlorcyclopentadien und dem Ausgangsprodukt handelt. Dagegen konnten aus Vers. 35 d weiße Kristalle (FP:125,5°; 2,2 g) erhalten werden, die durch IR-Spektrum (Nr. 24), Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als dimeres Dimethoxy-t-butyltrichlorcyclopentadien identifiziert wurden: gef. 46,2 % C, 5,3 % H, 37,0 % Cl;
 $C_{11}H_{15}Cl_3O_2$: ber. 46,2 % C, 5,3 % H, 37,3 % Cl.

Versuch 32: Chlorabspaltung aus Hexachlorcyclopentadien

- a) Reaktion: keine Verfärbung; KOH-Verbrauch: 17,0 mM.
Destillat: 4,9 g, $n_D^{20}=1,5492$;
Dimethoxyderivat: 39,6 %
- b) Reaktion: leichte Verfärbung; KOH-Verbrauch: 37,3 mM.
Destillat: 4,6 g, $n_D^{20}=1,5298$;
Dimethoxyderivat: 89,7 %
- c) Reaktion: starke Gelbfärbung; KOH-Verbrauch: 41,3 mM.
Destillat: 4,8 g, $n_D^{20}=1,5258$;
Dimethoxyderivat: 100 %.

Versuch 33: Chlorabspaltung aus Methylpentachlorcyclopentadien

- a) Reaktion: sofortige Verfärbung (rot, grün, später braun)
KOH-Verbrauch: 5,82 mM; Destillat: 3,9 g, $n_D^{20}=1,5427$;
Dimethoxyderivat: 14,4 %
- b) Reaktion: sofortige Verfärbung, später dunkelbraun;
KOH-Verbrauch: 16,53 mM; Destillat: 2,8 g, $n_D^{20}=1,5392$;
Dimethoxyderivat: 21,1 %
- c) Reaktion: rasche Verfärbung, später schwarz;
KOH-Verbrauch: 35,60 mM; Destillat: 1,7 g, $n_D^{20}=1,5332$;
Dimethoxyderivat: 34,5 %.

Versuch 34: Chlorabspaltung aus Äthylpentachlorcyclopentadien

- a) Reaktion: sofort Grünfärbung, später hellbraun;
KOH-Verbrauch: 3,4 mM; Destillat: 4,4 g, $n_D^{20}=1,5398$;
Dimethoxyderivat: 6,6 %
- b) Reaktion: sofort Grünfärbung, später braun;
KOH-Verbrauch: 6,8 mM; Destillat: 4,4 g, $n_D^{20}=1,5384$;
Dimethoxyderivat: 10,5 %
- c) Reaktion: sofort Grünfärbung, später schwarz;
KOH-Verbrauch: 22,0 mM; Destillat: 3,4 g; $n_D^{20}=1,5332$;
Dimethoxyderivat: 26 %.

Versuch 35: Chlorabspaltung aus t-Butylpentachlorcyclopentadien

- a) Reaktion: schwach grün verfärbt, später goldgelb;
KOH-Verbrauch: 1,4 mM; Destillat: 4,9 g, $n_D^{20}=1,5429$;
Dimethoxyderivat: 2,5 %
- b) Reaktion: schwach grün verfärbt, später gelbbraun;
KOH-Verbrauch: 2,7 mM; Destillat: 4,8 g, $n_D^{20}=1,5419$;
Dimethoxyderivat: 5,2 %
- c) Reaktion: Grünfärbung, später hellbraun;
KOH-Verbrauch: 8,25 mM; Destillat: 4,7 g, $n_D^{20}=1,5364$;
Dimethoxyderivat: 20,4 %
- d) Reaktion bei 62°: Grünfärbung, später hellbraun;
KOH-Verbrauch: 16,27 mM; Destillat: 4,6 g, $n_D^{20}=1,5296$;
Dimethoxyderivat: 39 %.

7) Versuche zur Chlorierung des Ferrocens

Versuch 36: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Ferrocen

9,3 g Ferrocen (50 mM) wurden in 200 ml Toluol gelöst und bei -30° unter N₂ tropfenweise mit 0,5 M t-Butylhypochlorit versetzt. Erst beim langsamen Auftemperieren kam es zu einem plötzlichen Temperaturanstieg auf +40°. Aus der Lösung hatten sich blaugrüne Kristal-

le ausgeschieden (4,9 g), die durch Eisentitration, Reduktion zum Ferrocen und IR-Spektrum als Ferriciniumtetrachloroferrat(III) identifiziert wurden. Außerdem war noch ein braunes Pulver ausgefallen (2,7 g), in dem nach Auflösung mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ durch Hydroxydfällung und anschließende Titration 21 mM Eisen nachgewiesen wurden. Das Filtrat wurde durch fraktionierte Destillation aufgetrennt: Neben Toluol, t-Butylchlorid, t-Butanol und Benzylchlorid wurde noch ein Gemisch aus o- und p-Chlortoluol (8 g) gefunden. Danach verblieben 11,8 g einer dunklen Schmiere, die in Alkohol und Ligroin schwer löslich war. Die weitere Destillation ergab bei $260-270^\circ/0,2\text{Torr}$ eine geringe Menge eines hochviskosen, schwarzen Produkts ($n_D^{20}=1,5990$), in dem sich aber praktisch kein Eisen mehr nachweisen ließ.

Versuch 37: Einwirkung von 10 val t-Butylhypochlorit auf Ferrocen in Gegenwart von methanolischer KOH

25 mM Ferrocen wurden in 300 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 50 mM KOH in 30 ml Methanol versetzt. Nach dem Abkühlen auf -30° wurden unter N_2 0,25 M t-Butylhypochlorit langsam zugetropft. Dabei wurde der in Abb. 8 wiedergegebene Temperaturverlauf mit zwei charakteristischen Maxima bei Zugabe von 2 und 4 val Hypochlorit beobachtet. Danach wurde das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Eine Wiederholung dieses Versuchsansatzes bestätigte den Temperaturverlauf nach Abb. 8. Die beiden so erhaltenen rotbraunen Lösungen wurden vereint und unter N_2 bei einer Badtemperatur von 50° i. V. eingeeengt. Dabei färbte sich die Mischung schwarz. Der Rückstand (32 g) wurde über eine Säule mit Schichten von Kieselgel (5 cm), A-Kohle (0,5 cm) und Al_2O_3 (26 cm) chromatographiert. Als Eluationsmittel wurden Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Essigester, Methanol, Wasser und verd. Salzsäure verwendet. Mit Hilfe eines Fraktionssammlers wurden insgesamt 150 Fraktionen aufgefangen. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel hinterblieben meist nur geringe Mengen dunkel gefärbter Flüssigkeiten (s. Abb. 9), die durch Destillation weiter gereinigt wurden. Mit Hilfe der IR-Spektren konnten in den er-

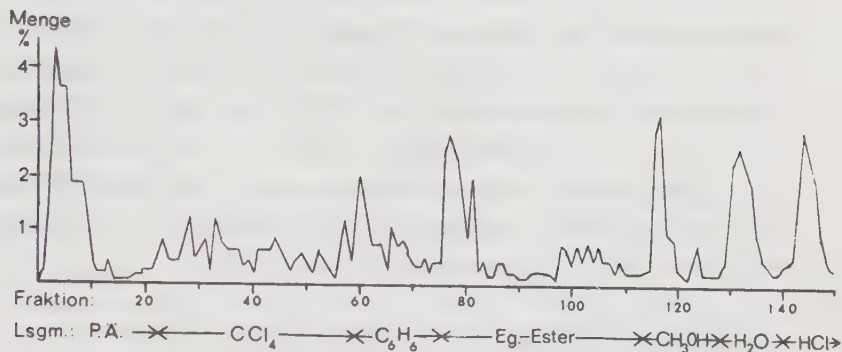


Abb. 9: Chromatographische Auftrennung des Rohproduktes aus Versuch 37

sten Fraktionen hauptsächlich o- und p-Chlortoluol sowie höher chlorierte Derivate des Toluols (jedoch kein Benzylchlorid) nachgewiesen werden. Eine Identifizierung der vielen anderen Fraktionen war nicht möglich. Der Brechungsindex der erhaltenen Destillate lag im Bereich von 1,48 - 1,52. C_5Cl_6 war nicht gebildet worden. Aus den letzten Fraktionen (128-150), die mit Wasser und Salzsäure eluiert wurden, konnte Eisenhydroxyd gefällt werden, dessen Titration insgesamt 47 mM Eisen ergab.

In gleicher Weise wurden noch zwei weitere Versuchsansätze behandelt, die nur bei 20° unter N_2 i. V. eingengt wurden. Trotzdem kam es auch hier zu einer Schwarzfärbung der Mischung. Die weitere Aufarbeitung durch Säulenchromatographie ergab eine Verteilungskurve, die mit Abb. 11 weitgehend übereinstimmte.

Versuch 38: Einwirkung von 2 val t-Butylhypochlorit auf Ferrocen in Gegenwart von methanolischer KOH

0,1 M Ferrocen wurden in 600 ml Toluol gelöst und mit 0,2 M KOH in 120 ml Methanol versetzt. Bei -28° unter N_2 wurden 0,2 M t-Butylhypochlorit zugetropft. Analog Abb. 8 kam es dabei gerade zum Überschreiten des ersten Temperaturmaximums (-12°). Die grüne Lösung

wurde bei 20° i. V. eingeengt. Dabei fielen 7,6 mM Ferriciniumtetrachloroferrat(III) aus. Nach dem Abziehen des restlichen Toluols wurde der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Aus der Petrolätherlösung wurden durch Chromatographie über Al_2O_3 8,9 g Ferrocen (48mM) sowie 1,8 g eines dunkelbraunen Öles isoliert, das jedoch weder C_5Cl_6 noch $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ enthielt. Der Extraktionsrückstand wurde mit HCl behandelt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Eisen oxydiert, als Hydroxyd gefällt und manganometrisch bestimmt: 36,3 mM.

Versuch 39: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Ferrocen in Gegenwart von elementarem Kalium

50 mM Ferrocen wurden in 50 ml abs. Toluol gelöst und unter N_2 langsam zu einer ca. 60° heißen Suspension von 0,1 M Kalium in 200 ml abs. Toluol getropft. Eine Reaktion wurde dabei nicht beobachtet. Bei -30° wurden dann tropfenweise 0,5 M t-Butylhypochlorit zugesetzt. Erst während des langsamen Auf temperierens kam es etwa ab -26° zu einer plötzlichen Reaktion mit Verfärbung und Temperaturanstieg auf +40°. Danach reagierte die Mischung sauer. Zunächst wurden t-Butylchlorid, t-Butanol und Toluol abgezogen. Dabei fielen 11,1 g eines dunklen Niederschlages aus, in dem neben KCl noch 2,9 g Ferriciniumtetrachloroferrat(III) und 0,9 g eines amorphen Polymerisats mit beträchtlichem Eisengehalt enthalten waren. Durch weitere Destillation wurden noch etwa 17 g Benzylchlorid und 4 g Chlortoluole isoliert. Aus dem Rückstand wurden durch Extraktion mit Ligroin 4,2 g Ferrocen (23mM) erhalten, während erneute Vakuumdestillation nur 0,8 g eines dunklen Öles ($\text{KP}_{0,4}$: 80-100°, $n_{\text{D}}^{20}=1,5728$) ergab. Der Rest verkohlte.

Versuch 40: Herstellung von Ferrocenyllithium⁵²⁾

Zu einer Mischung von 7,3 g fein zerschnittenem Lithium und 200 ml abs. Äther wurden bei -10° unter N_2 52 g n-Butylbromid zugetropft. Das überschüssige Lithium wurde abfiltriert (1,8 g) und das Filtrat mit einer Lösung von 0,1 M Ferrocen in 200 ml abs. Tetrahydrofuran versetzt. Am nächsten Tag wurden Tetrahydrofuran und Äther bei leichtem Unterdruck abgezogen und dabei kontinuierlich durch abs. Toluol ersetzt.

Versuch 41: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Ferrocenyllithium

Die in Vers. 40 erhaltene Lösung von etwa 0,1 M Ferrocenyllithium in 400 ml abs. Toluol wurde bei -30° unter N_2 mit t-Butylhypochlorit behandelt. Nach der Zugabe von 0,55 M Hypochlorit wurde abgebrochen, da keine Reaktionswärme mehr freigesetzt wurde. Die rotbraune Lösung wurde auf $+20^{\circ}$ erwärmt und bei leichtem Unterdruck eingeeengt. Dann wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung war praktisch eisenfrei und enthielt die Lithiumsalze. Außerdem wurde ein braunes Pulver abfiltriert (6,8 g), das in Wasser und Alkohol gar nicht, in Chloroform nur zum Teil löslich war. Nach der Behandlung mit Salzsäure wurde darin der Eisengehalt bestimmt: 55 mM.

Die org. Phase wurde vom restlichen Toluol befreit und mit Petroläther versetzt. Dabei fiel ein braunes Pulver aus, aus dem durch Extraktion mit Alkohol 0,4 g Ferriciniumtetrachloroferrat(III) isoliert wurden. Der Rückstand wurde mit HCl behandelt. Das dadurch herausgelöste Eisen wurde titriert: 41 mM. - Aus der Petrolätherlösung wurden 13 g eines schwarzen Öles erhalten, von dem eine Probe mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ zerstört und dann auf Eisen geprüft wurde: Es wurde nur noch in Spuren gefunden. Die Hauptmenge wurde über eine Säule mit Al_2O_3 chromatographiert. Dabei wurde ein breites Spektrum verschiedener Fraktionen erhalten, die stets in sehr geringen Mengen anfielen und zumeist aus polymeren Produkten bestanden. C_5Cl_6 oder C_5Cl_5H wurden überhaupt nicht gefunden.

Versuch 42: Einwirkung von t-Butylhypochlorit auf Ferriciniumtetrachloroferrat(III)

19,2 g Ferriciniumtetrachloroferrat(III) (50mM) wurde in 650 ml Methanol unter Zugabe von etwas Wasser gelöst und bei -30° mit einer methanol. Lösung von 0,1 M KOH versetzt. Eine Reaktion wurde nicht beobachtet. Unter laufender p_H -Kontrolle wurden dann 0,5 M t-Butylhypochlorit zugetropft, wobei durch weitere Zugabe von KOH (insgesamt noch 0,4 M) dafür gesorgt wurde, daß die Mischung basisch blieb. Nach dem Abfiltrieren des KCl-Niederschlages resultierte eine orange-

rote Lösung, die am nächsten Tag sauer reagierte. Durch Zugabe von 70 mM KOH wurde neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel (hauptsächlich Eisenhydroxyd). Nach dem Umfällen wurde darin der Eisengehalt manganometrisch bestimmt: 93 mM. Das Filtrat, das intensiv nach Formaldehyd roch, wurde eingengt. Dabei fiel nochmals ein weißer Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich war und aus KCl und Kaliumformiat bestand. Als Rückstand hinterblieb ein viskoses schwarzes Öl (10,9 g), das auch bei $140^{\circ}/0,8$ Torr nicht überdestillierte. Eisen ließ sich in diesem Öl nicht mehr nachweisen.

B. Umsetzung des Hexachlorcyclopentadiens mit Grignardverbindungen

1) Umsetzung der Grignardmischung mit anderen Verbindungen

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Einleitungsrohr und Rückflußkühler wurden 12,2 g Magnesiumspäne (0,5 M) in 200 ml abs. Äther durch Einleiten von Methylbromid gelöst. Danach wurde 15 min am Rückfluß gekocht. Bei -15° unter N_2 wurde dann eine Lösung von 22,7 g C_5Cl_6 (83 mM) in 100 ml abs. Äther langsam zugetropft. Es resultierte eine dunkle, rotbraune Mischung, die nach 4-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur unter N_2 wieder auf -15° gekühlt und dann weiter umgesetzt wurde.

Versuch 43: Umsetzung mit Acetylchlorid

Die Grignardmischung wurde mit einer Lösung von 0,4 M Acetylchlorid in 100 ml Äther versetzt. In der dunklen Mischung war eine gelbgrüne Färbung zu erkennen. Nach 5-stdg. Rühren bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt, mit $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt und neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther abgezogen. Durch Zugabe von Ligroin wurden polymere Produkte ausgefällt. Die Ligroinlösung wurde eingengt und mit methanol. KOH extrahiert. Durch Ansäuern dieser Lösung mit verd. HCl wurden 5,2 g gelber Kristalle ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren und Klären mit A-Kohle hinter-

blieben 2,8 g gelbe Nadeln. FP: 188°. Es wurden UV-, NMR- und IR-Spektren (Nr. 26) aufgenommen:

1-Acetyl-2,3,4-trichlor-6-methylfulvenol-(6), $C_9H_7Cl_3O_2$

gef.: M = 245; 42,2 % C; 2,7 % H; 41,8 % Cl;

ber.: M = 253,5; 42,6 % C; 2,8 % H; 42,0 % Cl.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Benzoylchlorid und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden keine Derivate erhalten.

Umsetzung mit Semicarbazid: gelbe Kristalle, FP: 284-288° (Zers.)

Molekulargewichtsbestimmung (gef. 298) deutet auf Monosemicarbazon (M = 310,6).

Versuch 44: Umsetzung mit Propionylchlorid

Zur Grignardmischung wurden 0,4 M Propionsäurechlorid in 100 ml Äther zugegeben. Aufarbeitung analog Vers. 43. Ein Teil der Kristalle fiel bereits beim Trocknen des Äthers aus. Reinprodukt: gelbe Nadeln, FP: 120°, 2,6 g.

IR-Spektrum Nr. 27. Außerdem wurden UV- und NMR-Spektren aufgenommen:

1-Propionyl-2,3,4-trichlor-6-äthylfulvenol-(6), $C_{11}H_{11}Cl_3O_2$

gef.: M = 275; 46,9 % C; 3,9 % H; 37,6 % Cl;

ber.: M = 281,6; 46,9 % C; 3,9 % H; 37,8 % Cl.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden keine Derivate erhalten. Umsetzung mit Semicarbazid: gelbe Kristalle, FP: 264-267° (Zers.);

Monosemicarbazon: M = 338,6; gef. M = 324.

Versuch 45: Umsetzung mit n-Butyrylchlorid

Zugabe von 0,4 M n-Butyrylchlorid in 100 ml abs. Äther.

Aufarbeitung analog Vers. 43.

Reinprodukt: gelbe Nadeln, FP: 52°, 1,8 g.

IR-Spektrum Nr. 28. Außerdem wurden UV- und NMR-Spektren aufgenommen:

1-n-Butyryl-2,3,4-trichlor-6-n-propylfulvenol-(6), $C_{13}H_{15}Cl_3O_2$

gef.: M = 302; 50,3 % C; 4,9 % H; 34,6 % Cl;

ber.: M = 309,6; 50,4 % C; 4,9 % H; 34,4 % Cl.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden keine Derivate erhalten. Umsetzung mit Semicarbazid: gelbe Kristalle, FP: 245° (Zers.);

Molekulargewichtsbestimmung (gef. M = 352) deutet auf Monosemicarbazon (M = 366,7).

Versuch 46: Umsetzung mit Benzoylchlorid

Die Grignardmischung wurde mit 0,4 M Benzoylchlorid in 100 ml abs. Äther behandelt. Aufarbeitung analog Vers. 43, jedoch kristallisierte das Rohprodukt bereits nach dem Abziehen des Äthers aus.

Reinprodukt: orangefarbene Kristalle, FP: 172° (Zers.), 6,2 g.

Es wurden UV-, NMR- und IR-Spektren (Nr. 29) aufgenommen:

1-Benzoyl-2,3,4-trichlor-6-phenylfulvenol-(6), $C_{19}H_{11}Cl_3O_2$

gef.: M = 371; 60,4 % C; 2,9 % H; 28,2 % Cl;

ber.: M = 377,7; 60,4 % C; 2,9 % H; 28,2 % Cl.

Umsetzung mit Semicarbazid: gelbe Kristalle, FP: 258° (Zers.);

Molekulargewichtsbestimmung (gef. M = 408) deutet auf Monosemicarbazon (ber. M = 434,7). 3,5-Dinitrobenzoylderivat: FP: 285°.

Versuch 47: Umsetzung mit Phenylelessigsäurechlorid

Zur Grignardmischung wurden 0,4 M Phenylelessigsäurechlorid in 100 ml abs. Äther zugefügt. Weitere Aufarbeitung analog Vers. 43. Nach dem Abziehen des Äthers kristallisierte das Rohprodukt aus.

Reinprodukt: gelbe Nadeln, FP: 119,5°; 6,3 g.

Es wurden UV-, NMR- und IR-Spektren (Nr. 30) aufgenommen:

1-Phenacetyl-2,3,4-trichlor-6-benzylfulvenol-(6), $C_{21}H_{15}Cl_3O_2$

gef.: M = 378; 61,8 % C; 3,6 % H; 26,5 % Cl;

ber.: M = 405,7; 61,8 % C; 3,7 % H; 26,3 % Cl.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden keine Derivate erhalten. Umsetzung mit Semicarbazid: gelbe Kristalle, FP: $227-228^{\circ}$ (Zers.).

Versuch 48: Umsetzung mit Orthoameisensäureäthylester

a) Die Grignardmischung wurde mit 0,5 M Orthoameisensäureester versetzt. Nach 10-stdg. Stehen bei 20° wurde mit verd. HCl zersetzt (Geruch nach Acetaldehyd). Nach dem Abziehen des Äthers hinterblieb eine braune Schmiere, aus der durch Säulenchromatographie keine einheitlichen Substanzen erhalten wurden.

b) Nach der Umsetzung mit 0,5 M Orthoameisensäureester in der Kälte und anschließendem Stehen bei 20° wurde der Äther abgezogen und durch Benzol ersetzt. Danach wurde 3 Std. am Rückfluß gekocht und anschließend mit NH_4Cl -Lösung zersetzt. Nach vorsichtigem Abziehen der Lösungsmittel wurde der Rückstand destilliert. Dabei wurden zunächst 4,4 g Acetaldehyd-diäthylacetal ($n_D^{20}=1,3826$) erhalten, während später ein kontinuierlich siedendes Produkt überging (von $\text{KP}_{15}:45^{\circ}$, $n_D^{20}=1,4055$ bis $\text{KP}_1:60^{\circ}$, $n_D^{20}=1,5120$). Die Hauptmenge bestand aus polymeren Stoffen.

Versuch 49: Umsetzung mit Acetonitril

a) Zugabe von 0,5 M Acetonitril zur Grignardmischung. Beim nachfolgenden Rühren bei Raumtemperatur kam es zu einer kräftigen Gasentwicklung. Das gebildete Gas war brennbar und wurde weder von KOH noch von H_2SO_4 absorbiert. Am nächsten Tag wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt (Geruch nach Acetamid) und ausgeäthert. Es hatten sich größere Mengen amorpher Polymerisate abgeschieden. Aus der äther. Lösung fiel beim Einleiten von HCl kein Ketiminhydrochlorid aus. Auch die Kombination verschiedener Lösungsmittel führte nicht zur Auftrennung der Produkte. Bei der Destillation wurden 2,3 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ isoliert.

b) Versuchsansatz wie a), Aufarbeitung durch Zersetzung mit HCl und nachfolgende Wasserdampfdestillation. Im Destillat konnte kein definiertes Produkt gefunden werden. Der Rückstand erstarrte asphaltartig.

Versuch 50: Umsetzung mit Propionitril

Die Grignardmischung wurde mit 0,5 M Propionitril in 100 ml Äther versetzt und 10 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Auch hier wurde ein Gas entwickelt, das brennbar war und weder sauer noch alkalisch reagierte. Die Zersetzung wurde mit NH_4Cl -Lösung vorgenommen (Amidgeruch, ca. 10 g Zersetzungsprodukte). Aus der äther. Lösung wurde durch HCl kein Niederschlag ausgefällt. Nach dem Abziehen des Äthers wurde in Äthanol aufgenommen, mit A-Kohle geklärt und anschließend destilliert. Dabei konnten lediglich 4,8 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ isoliert werden.

Versuch 51: Umsetzung mit Butyronitril

Zur Grignardmischung wurden 0,5 M n-Butyronitril in 100 ml Äther zugefügt. Es wurde 10 Std. bei 20° gerührt, wobei es zu einer geringen Gasentwicklung kam. Zersetzung mit NH_4Cl -Lösung (Amidgeruch, ca. 12 g kohleartige Zersetzungsprodukte). Aus der äther. Lösung wurde durch Einleiten von HCl kein Niederschlag gefällt. Nach dem Abziehen des Äthers wurden noch 9,3 g Pentanon-(2) (KP: 100-105°, $n_D^{20} = 1,3895$) abdestilliert. Der Rückstand roch stark nach Buttersäure. Er wurde in Alkohol aufgenommen, mit A-Kohle geklärt und anschließend i. V. destilliert: Neben geringen Mengen eines stechend riechenden Öles mit weitem Siedebereich wurden noch 1,8 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ isoliert.

Versuch 52: Umsetzung mit Benzonitril

Zugabe von 0,5 M Benzonitril in 100 ml Äther. Nach 10-stdg. Rühren bei 20° hatte nur ein Teil reagiert. Daher wurde noch 5 Std. am Rückfluß gekocht. Die Zersetzung erfolgte mit verd. HCl (ca. 10 g unlösliche Produkte). Nach dem Abziehen des Äthers wurde destilliert. Dabei wurden 22,5 g Acetophenon ($n_D^{20} = 1,5343$, 2,4-Dinitrophenylhydrazon FP: 257°) und 3,8 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ sowie größere Mengen Teer erhalten.

Versuch 53: Umsetzung mit Aceton

Zur Grignardmischung wurden 0,5 M Aceton in 100 ml Äther zugefügt.

Nach mehrstdg. Rühren bei 20° wurde wie üblich mit NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet (Abscheidung kohleartiger Zersetzungsprodukte). Destillation des Rohprodukts:

- a) $\text{KP}_{1,5}$: 64-74°, $n_D^{20}=1,5293$; 3,7 g. Rasch zersetzliches Öl (Schwarzfärbung, HCl -Entwicklung), das beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid völlig verkohlte.
- b) $\text{KP}_{1,5}$: 74-82°, $n_D^{20}=1,5584$; 3,1 g: $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$

Versuch 54: Umsetzung mit Acetophenon

a) Zugabe von 0,5 M Acetophenon in 100 ml Äther zur Grignardmischung. Nach 14-stdg. Stehen bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt (Abscheidung kohleartiger Produkte). Aus dem Rohprodukt konnte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid kein Ester erhalten werden. Bei der Destillation wurden neben 14,5 g Isopropenylbenzol (KP_{16} : 55-62°, $n_D^{20}=1,5349$) und 1,4 g eines Öles mit weitem Siedebereich ($\text{KP}_{1,5}$: 58-72°, $n_D^{20}=1,5275$) noch 3,2 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ erhalten.

b) Zugabe von 0,25 M Acetophenon in 50 ml Äther zur Grignardmischung. Nach 14-stdg. Stehen bei 20° wurde durch Essigsäure zersetzt (Abscheidung kohleartiger Produkte). Das Rohprodukt wurde über eine Säule mit Al_2O_3 nach dem Elutionsverfahren chromatographiert. Dabei wurden 15 verschiedene Fraktionen aufgefangen, die durchweg schwarz gefärbt waren und meist nur in sehr kleiner Menge (weniger als 1 g) anfielen. Eine Ausnahme bildeten nur drei Fraktionen, aus denen nach der Destillation i. V. Isopropenylbenzol, $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ sowie das bereits in Vers. 54 a erhaltene Öl ($n_D^{20}=1,5230$; 1,2 g) abgetrennt wurden.

Versuch 55: Umsetzung mit Benzophenon

Zur Grignardmischung wurde eine äther. Lösung von 0,5 M Benzophenon zugetropft. Nach 15-stdg. Stehen bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt (Abscheidung größerer Mengen kohleartiger Produkte). Nach dem Abziehen des Äthers wurde das Rohprodukt mit A-Kohle gcklärt. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid bzw. Phenylisocyanat wurden keine Derivate erhalten. Die Destillation erbrachte 11,6 g 1,1-Diphenyläthylen (KP : 112-123°, $n_D^{20}=1,6078$).

Versuch 56: Umsetzung mit Propionaldehyd

a) Die Grignardmischung wurde mit 0,5 M Propionaldehyd in 100 ml Äther umgesetzt, wobei es zu einer kräftigen Reaktion kam. Nach 15-stdg. Stehen bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt, ohne daß es zur Abscheidung von Zersetzungsprodukten kam. Das Rohprodukt wurde destilliert. Zwischen 80°/760 Torr und 120°/1,5 Torr ging kontinuierlich Destillat über. Die nachfolgende fraktionierte Destillation führte nicht zur Isolierung einheitlicher Verbindungen.

b) Bei einem weiteren Versuchsansatz analog Vers. 56 a wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über neutralem Al_2O_3 nach dem Elutionsverfahren aufgetrennt. Dabei wurden 24 Fraktionen aufgefangen, die durchweg dunkel gefärbt waren. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel blieben meist nur sehr geringe Mengen zurück, die destilliert wurden. Es zeigte sich jedoch, daß auch hier keine einheitlichen Verbindungen angefallen waren, sondern Gemische geringer Mengen vieler verschiedener Verbindungen, deren Reindarstellung nicht möglich war.

Versuch 57: Umsetzung mit Benzaldehyd

a) Die Grignardmischung wurde mit 0,5 M Benzaldehyd in 100 ml Äther behandelt. Nach 15-stdg. Stehen bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt (Abscheidung kohleartiger Produkte). Das Rohprodukt (schwarzes Öl) wurde i. V. destilliert:

- 1) KP_2 : 48-56°, $n_D^{20}=1,5467$; 5,3 g: Benzaldehyd
- 2) 72-78°, $n_D^{20}=1,5255$; 16,4 g: Phenylurethan (FP: 90°)
· beweist 1-Phenyläthanol
- 3) 78-110°, $n_D^{20}=1,5438$; 6,7 g: Beim Stehen trat Zersetzung unter Bildung von dimerem $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}$ (FP: 218°), $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}_2$ (FP: 62°) und Benzoesäure ein.

4) Rückstand: koksartig.

b) Nach erneuter Umsetzung wie unter a) wurde das Rohprodukt über eine Säule mit Al_2O_3 chromatographiert. Unter Erwärmung färbte sich die Säule rot, grün und blau, wobei jedoch nur ein schwarzes Öl eluiert

werden konnte, in dem sich C_5Cl_5H und Benzoesäure befanden.

c) Nach einem weiteren Versuchsansatz wie unter a) wurde das Rohprodukt über eine Säule mit A-Kohle chromatographiert. Mit Petroläther wurde ein rotbraunes Öl eluiert, das kontinuierlich von $50-160^\circ$ / 2 Torr siedete. Anschließend wurde mit Chloroform eluiert. Dabei fielen 3,6 g dunkelrote Kristalle (FP: $81,5^\circ$) an, die durch IR-Spektrum (Nr. 25) und Analyse als 6-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlorfulven $C_{12}H_6Cl_4$ identifiziert wurden.

Ber.: M = 292,0; 49,4 % C; 2,1 % H; 48,5 % Cl.

gef.: M = 301; 49,3 % C; 2,2 % H; 48,5 % Cl.

Versuch 58: Umsetzung mit Kohlendioxyd

a) Zur Grignardmischung wurden kleine Stückchen Trockeneis im Überschuß zugegeben. Nach mehrstdg. Rühren bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt und ausgeäthert. Mit der äther. Lösung wurden Probe-reaktionen vorgenommen:

1) Ausschütteln mit $NaHCO_3$ -Lösung, die danach angesäuert wurde:
kein Niederschlag.

2) Umsetzung mit p-Toluidin: Es wurde nur p-Toluidin-Hydrochlorid (FP: $236-238^\circ$) erhalten.

Nach dem Abziehen des Äthers wurde das dunkelbraune Öl bei 1,5 Torr destilliert: Neben 6,1 g C_5Cl_5H (KP: $72-78^\circ$, $n_D^{20} = 1,5607$) ging zwischen 78 und 84° noch ein hellgelbes Öl über, dessen Brechungsindex von 1,5723 rasch auf 1,5605 fiel, wobei sich Kristalle von dim. C_5Cl_5H absonderten. Als Nachlauf wurde noch eine geringe Menge eines gelben Öles aufgefangen (KP $85-105^\circ$, $n_D^{20} = 1,5374$), während der Rest verkohlte.

b) In die Grignardmischung wurde unter Rühren 2 Std. lang Kohlendioxyd eingeleitet. Die weitere Aufarbeitung und die erhaltenen Produkte stimmten völlig mit denen aus Vers. a überein.

c) Die Grignardmischung wurde analog zu Vers. a mit festem Kohlendioxyd behandelt. Das Rohprodukt wurde über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 nach dem Elutionsverfahren chromatographiert. Auf der

Säule kam es zu einer Reaktion, die sich in einem kräftigen Farbwechsel äußerte. Aus den dunkel gefärbten Fraktionen konnte nur C_5Cl_5H isoliert werden.

Versuch 59: Umsetzung mit Phenylisocyanat

Die Grignardmischung wurde mit 0,4 M Phenylisocyanat in 100 ml Äther versetzt. Es wurde 20 min am Rückfluß gekocht und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt und ausgeäthert. Das stechend riechende Rohprodukt wurde mit Petroläther versetzt. Es fielen Kristalle aus, die durch fraktionierte Kristallisation als Acetanilid (FP: 114° , 12,7 g) und N, N'-Diphenylharnstoff (FP: 237° , 4,8 g) identifiziert wurden. Aus dem Filtrat wurden durch Destillation noch 5,6 g Phenylisocyanat (KP₁: $47-54^{\circ}$, $n_D^{20}=1,5365$) sowie 5,1 g C_5Cl_5H erhalten.

Versuch 60: Umsetzung mit 1-Naphtylisocyanat

Zur Grignardmischung wurden 0,4 M 1-Naphtylisocyanat in 100 ml Äther zugefügt. Nach 1-stdg. Kochen am Rückfluß und 15-stdg. Stehen bei 20° wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt. Aus dem stechend riechenden Rohprodukt wurden mit Petroläther Kristalle ausgefällt, die als 1-Naphtylamin-N-acetat (FP: 159°) und N, N'-Di-1-naphtylharnstoff (FP: 284°) identifiziert wurden. Das Filtrat wurde nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert. Dabei konnten noch geringe Mengen 1-Naphtylisocyanat und C_5Cl_5H isoliert werden, während der Rückstand sich zersetzte.

Versuch 61: Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid

a) Durch Reduktion von 0,16 M $FeCl_3$ mit 0,09 M Eisenpulver in Tetrahydrofuran unter N_2 wurde eine $FeCl_2$ -Suspension hergestellt, die zur Grignardmischung gegeben wurde. Es kam zu einer überaus heftigen Reaktion, wobei sich die Mischung schwarz färbte. Nach 2-stdg. Rühren wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt (Abscheidung kohleartiger Produkte, in denen viel Eisen enthalten war). Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen und filtriert. In der Lösung konnte nach dem Zer-

stören der org. Verbindungen mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ Eisen nur noch in Spuren nachgewiesen werden.

b) Der Versuchsansatz wurde in gleicher Weise wiederholt. Das Rohprodukt wurde über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Die Hauptmenge wurde durch Ligroin eluiert. Dabei wurde ein schwarzes Öl erhalten, in dem sich nach Zerstörung mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ kein Eisen nachweisen ließ. Destillation führte zu einer kleinen Menge eines gelben Öles ($n_D^{20} = 1,5187$), während sich der größte Teil zersetzte. Nachfolgende Eluation der Säule mit Benzol, Chloroform und Methanol erbrachte keine weiteren Produkte.

Versuch 62: Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid

Die Grignardmischung wurde bei -35° mit 0,25 M wasserfreiem FeCl_3 versetzt. In heftiger Reaktion färbte sich die Mischung schwarz. Nach 2-stdg. Rühren wurde durch Zugabe von Eisessig zersetzt und ausgeäthert. Die rotgefärbte wäßrige Lösung konnte durch SnCl_2 nicht zu einem Ferrocenderivat reduziert werden. Im Rohprodukt wurde nach dem Aufnehmen in Ligroin und nach Zerstörung durch $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ kein Eisen mehr gefunden. Bei der nachfolgenden Destillation zersetzte sich das schwarze Öl.

2) Untersuchungen über die Umgrignardierung des Hexachlorcyclopentadiens mit Methylmagnesiumbromid

Versuch 63: Herstellung von Diäthyltetrachlorcyclopentadien in verschiedenen Lösungsmitteln

a) In Diäthyläther ²⁶⁾

0,3 M Magnesium wurden in 100 ml abs. Äther durch Einleiten von Methylbromid gelöst. Unter Rühren in N_2 wurde bei -15° eine Lösung von 0,05 M C_5Cl_6 in 50 ml Äther zugetropft. Nach 2-stdg. Rühren wurden bei -15° 0,3 M Äthylbromid in 100 ml Äther zugetropft. Am nächsten Tag wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt und ausgeäthert. Aus dem Rohprodukt konnten durch Destillation i. V. 4,3 g Diäthyltetrachlorcyclo-

pentadien ($KP_{1,5}: 72-76^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5237$) isoliert werden.

Ausbeute: 33 % d. Th. .

b) In Di-n-butyläther

Analog zu Vers. a wurde die Umsetzung in 200 ml abs. Di-n-butyläther vorgenommen. Um die Reaktion zu starten, mußte ein Teil des Magnesiums in Äther durch Äthylbromid angeätzt werden.

Ausbeute: 4,9 g (38 % d. Th.).

c) In Tetrahydrofuran

Analog zu Vers. a erfolgte die Umsetzung in 150 ml abs. Tetrahydrofuran. Bei der Zugabe des C_5Cl_6 färbte sich die Mischung erst intensiv rot, dann dunkelgrün und später blaviolett. Der Überschuß an Tetrahydrofuran wurde abgezogen. Bei der Zersetzung mit NH_4Cl -Lösung nahm die äther. Phase wieder die übliche dunkelbraune Farbe an.

Ausbeute: 3,0 g (21 % d. Th.).

d) In Benzol

Analog zu Vers. a wurde die Umsetzung in 200 ml abs. Benzol unter Zusatz von 12 g N,N-Dimethylanilin vorgenommen. Beim Zufügen des C_5Cl_6 kam es zur Rotfärbung. Erst nach längerer Zeit nahm die Mischung eine dunkelbraune Färbung an.

Ausbeute: 2,8 g (21 % d. Th.).

e) In Toluol

Versuchsansatz und -durchführung entsprachen ganz Vers. d.

Ausbeute: 0,6 g (5 % d. Th.).

f) In Petroläther

Versuchsansatz und -ablauf erfolgten analog Vers. d.

Ausbeute: 3,4 g (26 % d. Th.).

Versuch 64: Behandlung von C_5Cl_6 mit Aminen

In einem 50-ml-Kolben mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr wurden jeweils 4,1 g C_5Cl_6 (15mM) mit der äquivalenten Menge des betreffenden Amins

in 30 ml abs. Äther vereinigt.

Keine Reaktion zeigten N, N-Dimethylanilin und Diphenylamin. Geringe Bildung von Niederschlägen (Hydrochlorid) ohne Verfärbung zeigten m-Nitranilin und p-Anisidin.

Hydrochloridabscheidung und Verfärbung trat mit N-Äthylanilin, p-Toluidin (Rotfärbung) und Benzylamin ein.

Eine starke Reaktion unter Schwarzfärbung und teilweiser Zersetzung erfolgte mit Anilin, Pyridin, Di- und Triäthylamin (zunächst Grünfärbung) sowie mit Piperidin (zunächst Rotfärbung) ein. Beim Erwärmen reagierten diese Mischungen sehr heftig, zumeist unter Verkohlung.

Versuch 65: Herstellung von Diäthyltetrachlorcyclopentadien bei tiefen Temperaturen

a) Eine äther. Lösung von 0,3 M Methylmagnesiumbromid wurde unter N_2 bei -70° (Aceton/Trockeneis) mit 0,05 M C_5Cl_6 in 100 ml Äther versetzt. Die Mischung färbte sich leuchtend rot. Nach 2-stdg. Rühren in der Kälte wurden bei -70° 0,3 M Äthylbromid zugetropft. Die rote Farbe blieb erhalten. Zur Zersetzung der Grignardmischung wurde gasförmiges HCl eingeleitet, bis die Farbe nach gelb umschlug. Dann erst wurde auf 20° erwärmt und mit Wasser ausgewaschen. Die Destillation erbrachte 6,4 g C_5Cl_5H (54 % d. Th.).

b) Versuchsansatz analog Vers. a, jedoch wurde diesmal bereits nach der Zugabe von C_5Cl_6 auf $+20^{\circ}$ erwärmt. Etwa von -20° an ging die leuchtend rote Farbe in eine braune über. Nach einer Stunde wurde auf -15° abgekühlt und Äthylbromid hinzugefügt. Nach mehrstdg. Stehen bei $+20^{\circ}$ wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt, ausgeäthert und destilliert. Ausbeute: 3,9 g Diäthyltetrachlorcyclopentadien (30 % d. Th.).

c) Versuchsansatz analog Vers. a, jedoch wurde nun bereits nach der Zugabe von Äthylbromid auf $+20^{\circ}$ erwärmt. Dabei verfärbte sich die Lösung dunkelbraun. Nach Zugabe von 0,2 M Eisessig wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die Destillation des Rohprodukts ergab 5,5 g Diäthyltetrachlorcyclopentadien (42 % d. Th.).

d) Eine äther. Lösung von 0,1 M Methylmagnesiumbromid wurde bei -70° mit 0,1 M C_5Cl_6 versetzt. 2 Std. später wurden 0,1 M Äthylbromid zugefügt. Erst dann wurde die Mischung langsam auf $+20^{\circ}$ erwärmt, mit Eisessig zersetzt und ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Rohprodukts gingen zwischen $65-75^{\circ}/1,5$ Torr 14,5 g eines gelben Öles ($n_D^{20}=1,5572$) über. Das IR-Spektrum zeigte, daß es sich um eine Mischung aus C_5Cl_6 und Diäthylderivat (abgeschätzt ca. 3 g) handelte.

e) Eine ätherische Lösung von 0,2 M Methylmagnesiumbromid wurde bei -70° mit 0,1 M C_5Cl_6 und später mit 0,2 M Äthylbromid behandelt. Danach wurde langsam erwärmt und mit Eisessig zersetzt. Die Destillation des Rohprodukts erbrachte zwei Fraktionen, die beide Gemische aus C_5Cl_6 und Diäthylderivat waren:

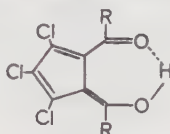
KP_{1,5}: $67-71^{\circ}$, $n_D^{20}=1,5500$; 8,9 g
71-76°, 1,5385; 3,6 g.

Die gebildete Menge Diäthylderivat wird auf 2,3 g geschätzt.

f) Eine äther. Lösung von 0,2 M Methylmagnesiumbromid wurde bei -70° mit 0,05 M C_5Cl_6 und danach mit 0,2 M Äthylbromid behandelt. Anschließend wurde langsam erwärmt, mit Eisessig zersetzt und ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Rohprodukts ging ein Gemisch aus C_5Cl_6 und Diäthyltetrachlorcyclopentadien über ($n_D^{20}=1,5416$; 10,2 g). Die gebildete Menge Diäthylderivat wird auf 5,7 g geschätzt.

VII. SPEKTREN

A. Die Elektronenspektren der Trichlorfulvenole des Typs



wurden mit einem Beckmann-Spektralphotometer DB aufgenommen. Die Verbindungen mit dem Rest $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 und $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ergaben praktisch identische Spektren (s. Abb. 10). Auch das Spektrum des Benzylderivats ($R = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) zeigte das gleiche Bild, war jedoch um etwa 5-6 nm bathochrom verschoben. Lediglich das entsprechende Trichlorphenylfulvenol ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) zeigte ein völlig anderes Spektrum (s. Abb. 11).

Die Spektren wurden in n-Hexan, in Methanol und in alkalischem Methanol aufgenommen, wobei die beiden letzteren völlig miteinander übereinstimmten.

1) In n-Hexan

a) $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$:

λ :	408	398	343	258 nm
$\log \epsilon$:	4,01	4,00	4,18	4,26

b) $R = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$:

λ :	414	404	348	263 nm
$\log \epsilon$:	4,08	4,04	4,18	4,29

c) $R = \text{C}_6\text{H}_5$:

λ :	419	375	282	227 nm
$\log \epsilon$:	4,10	4,08	4,18	4,02

2) In Methanol oder in alkalischem Methanol:

a) $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$:

λ :	382 (Sh)	365 (Sh)	338	268 nm
$\log \epsilon$:	3,85	3,95	4,04	3,95

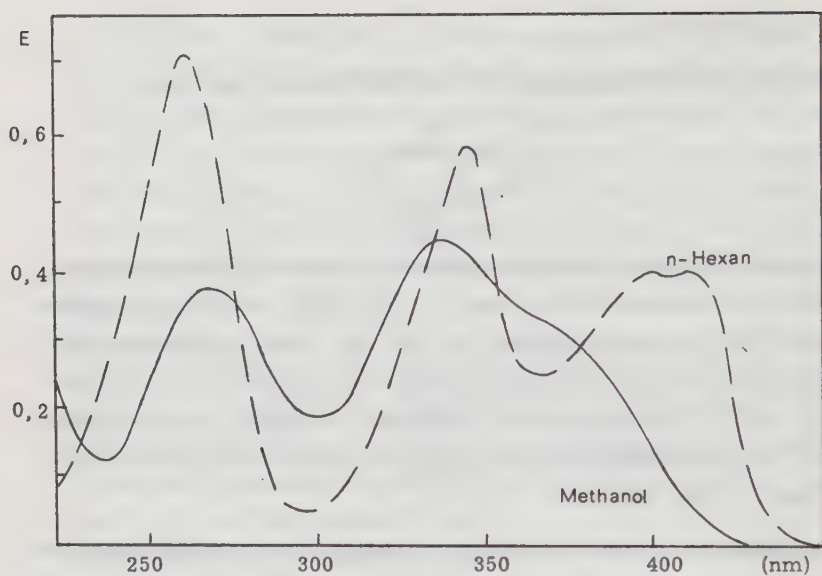


Abb. 10: UV-Spektrum der Alkyltrichlorfulvenole ($c = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$)
a) in n-Hexan; b) in Methanol

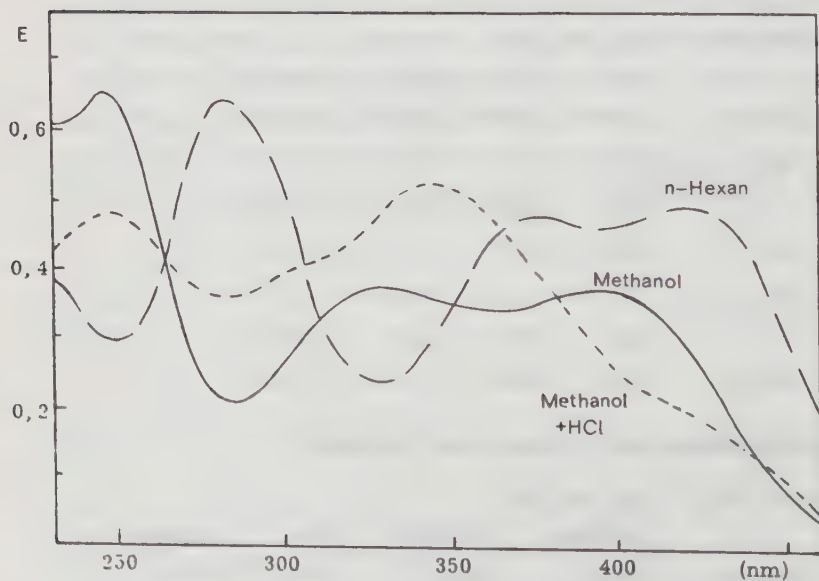


Abb. 11: UV-Spektren des Phenyltrichlorfulvenols ($c = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$)
a) in n-Hexan; b) in Methanol; c) in Methanol + HCl

b) $R = CH_2-C_6H_5$:

λ :	392 (Sh)	377 (Sh)	342	279 nm
$\log \epsilon$:	3,74	3,92	4,04	3,95

c) $R = C_6H_5$:

λ :	392	324	246 nm
$\log \epsilon$:	3,98	3,98	4,22

B. Die NMR-Spektren der Trichlorfulvenole wurden freundlicherweise von Herrn Dr. D. Rewicki (Institut für organische Chemie) mit einem Gerät vom Typ Varian A 60 aufgenommen (Lösung in CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard).

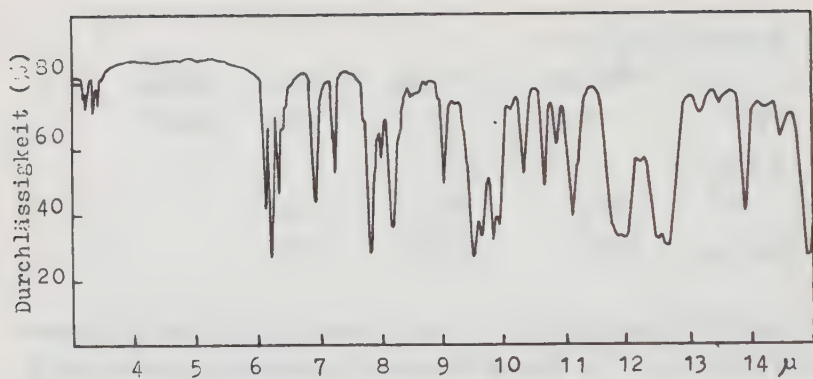
Es wurde folgende Verschiebung (δ in ppm) beobachtet:

R =	OH	CH_3	$\alpha-CH_2$	$\beta-CH_2$	C_6H_5
CH_3	19,2	2,8	-	-	-
CH_2-CH_3	19,5	1,3	3,2	-	-
$CH_2-CH_2-CH_3$	19,4	1,05	3,2	1,8	-
$CH_2-C_6H_5$	19,4	-	4,55	-	7,3
C_6H_5	18,2	-	-	-	7,55

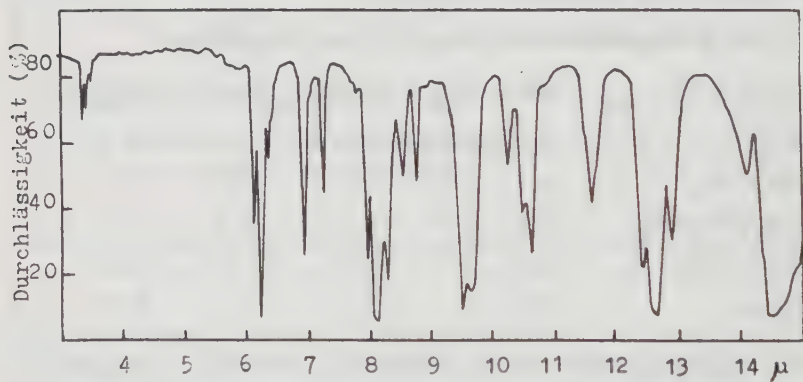
Die Signale der OH-Protonen und der CH_3 -Protonen im Methylderivat waren Singulets, die übrigen Signale Multiplets.

C. Die Infrarotspektren (Nr. 1 - 30) wurden mit einem Gitterspektrographen G III der Firma Leitz aufgenommen (Registrierdauer: 0,8 min/ μ).

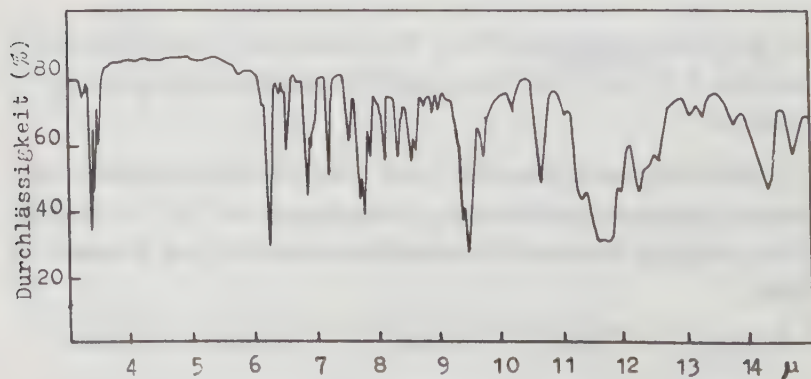
Flüssige Substanzen wurden in Form eines Filmes (Preßplatten) gemessen, während von den festen Verbindungen (Nr. 10, 11, 24 - 30) KBr-Preßlinge hergestellt wurden (Konzentration: 5 mg Substanz/1 g KBr).



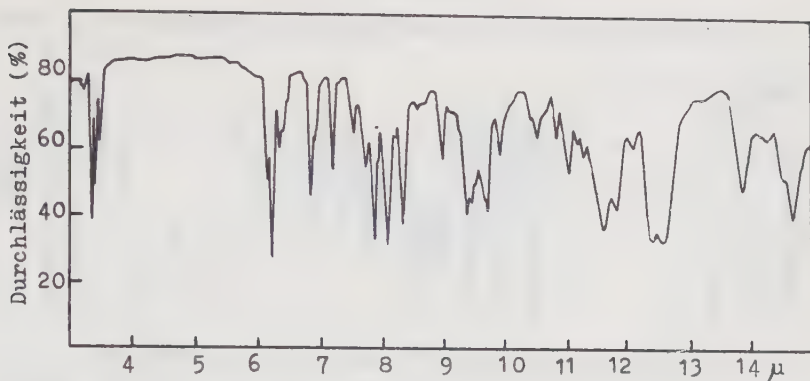
Nr. 1: Methyltetrachlorcyclopentadien



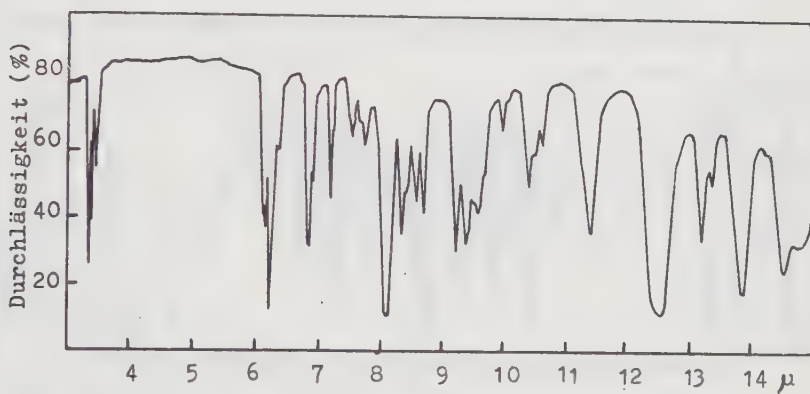
Nr. 2: Methylpentachlorcyclopentadien



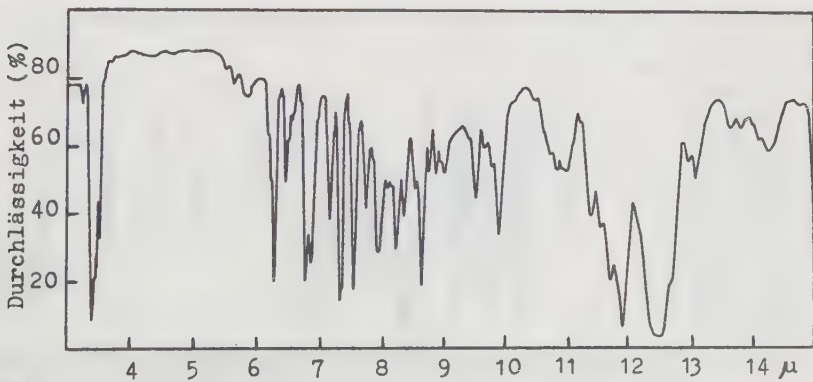
Nr. 3: Äthyltrichlorcyclopentadien



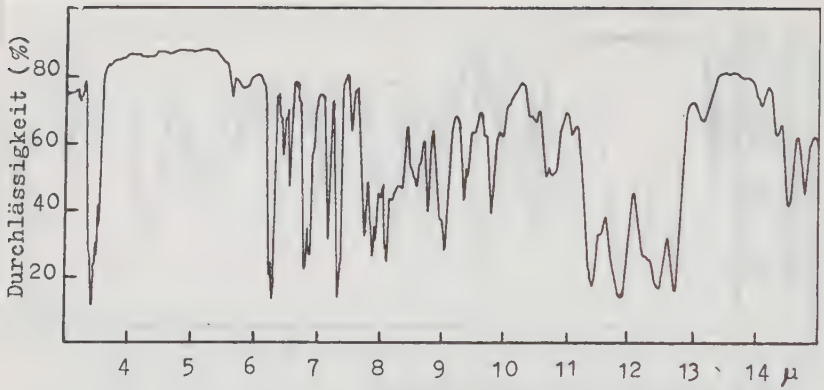
Nr. 4: Äthyltetrachlorcyclopentadien



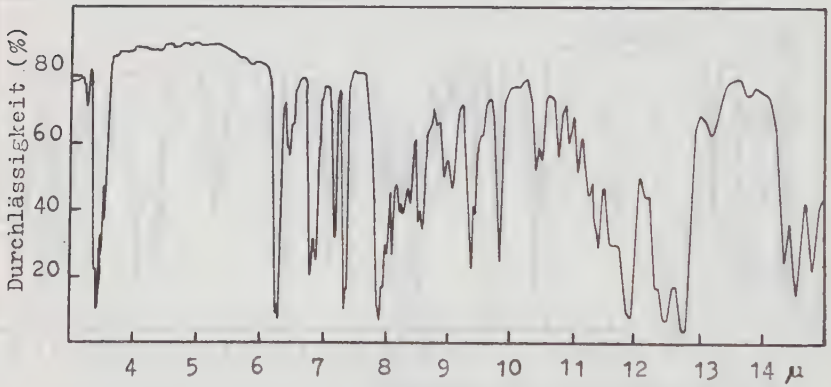
Nr. 5: Äthylpentachlorcyclopentadien



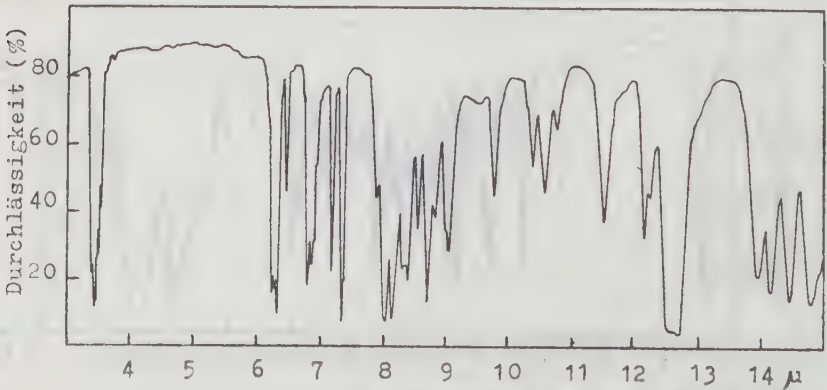
Nr. 6: t-Butyldichlorcyclopentadien



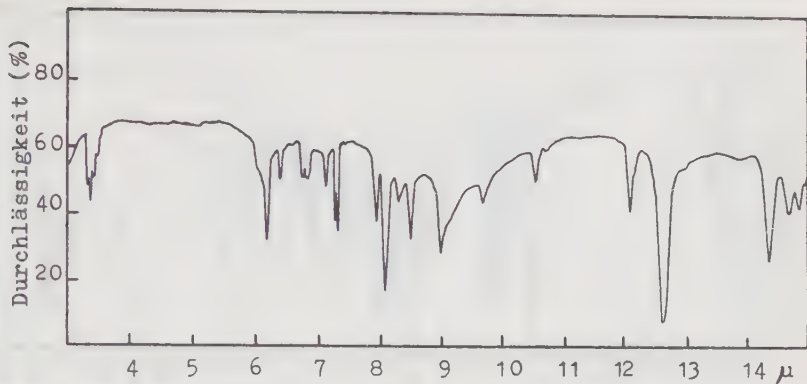
Nr. 7: t-Butyltrichlorcyclopentadien



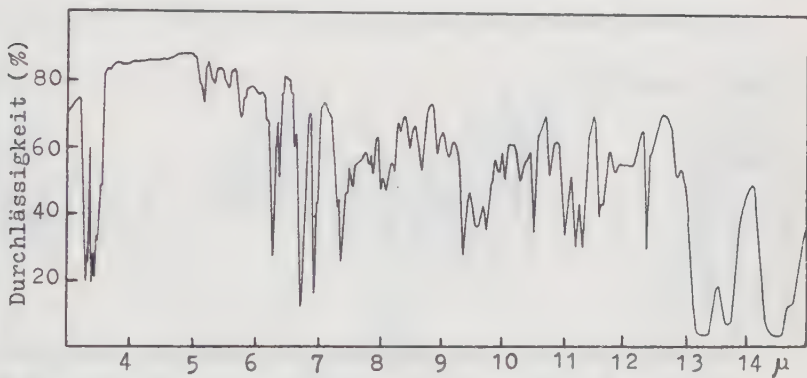
Nr. 8: t-Butyltetrachlorcyclopentadien



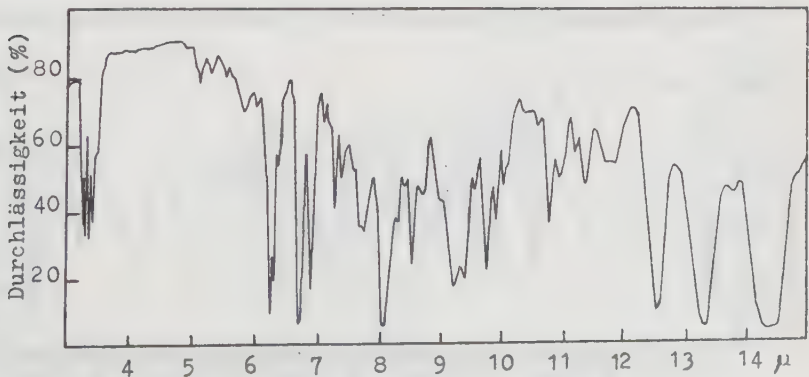
Nr. 9: t-Butylpentachlorcyclopentadien



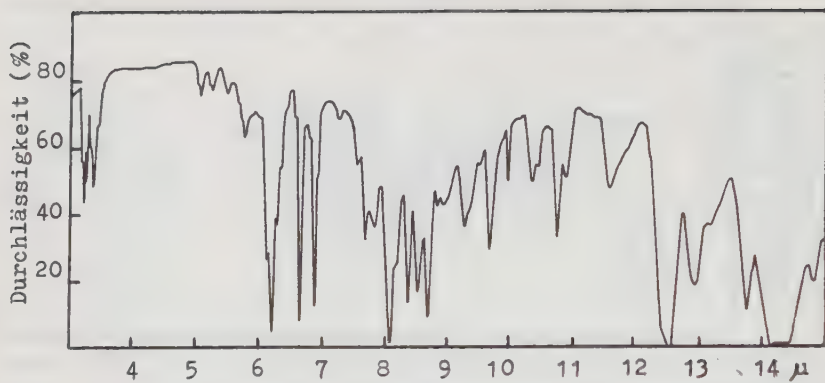
Nr. 10: Dimeres t-Butylpentachlorcyclopentadien



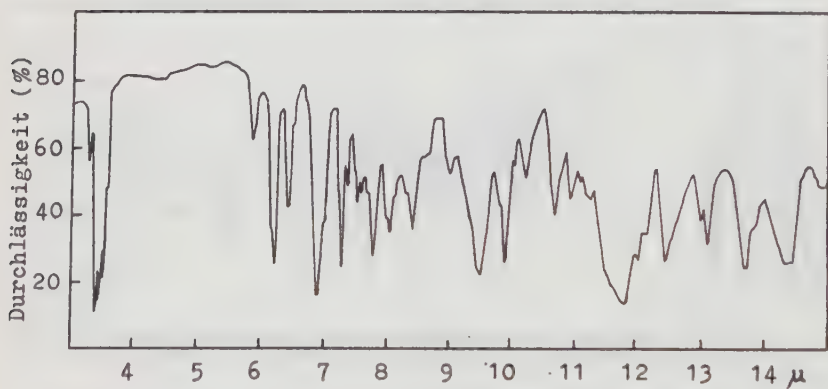
Nr. 11: Phenylcyclopentadien



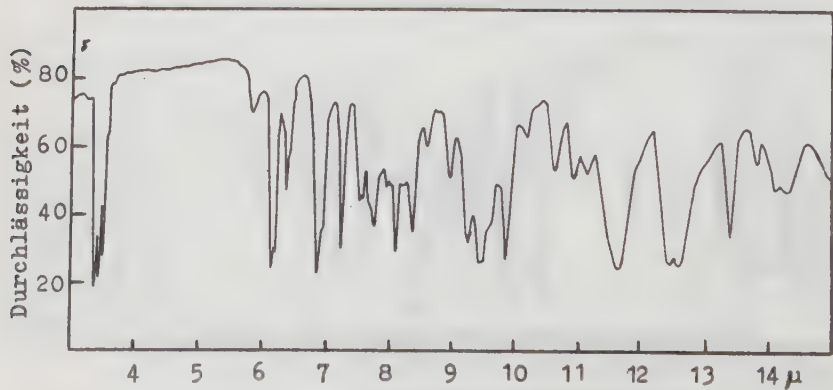
Nr. 12: Phenyltrichlorcyclopentadien



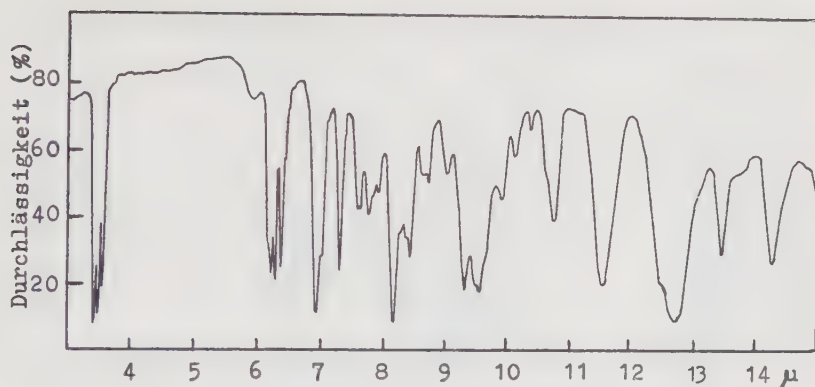
Nr. 13: Phenyltetrachlorcyclopentadien



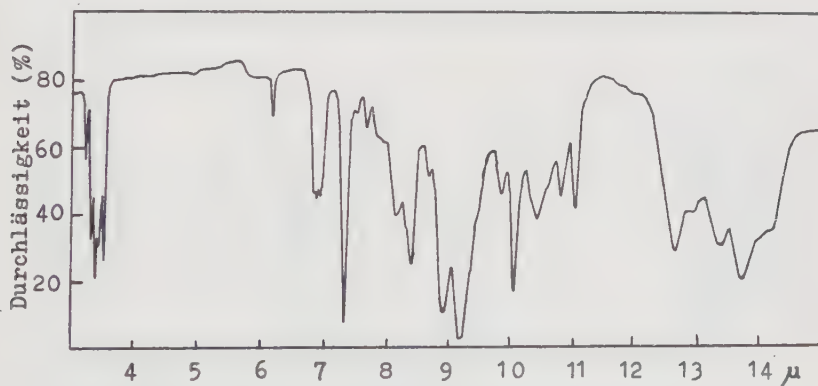
Nr. 14: Diäthylchlorcyclopentadien



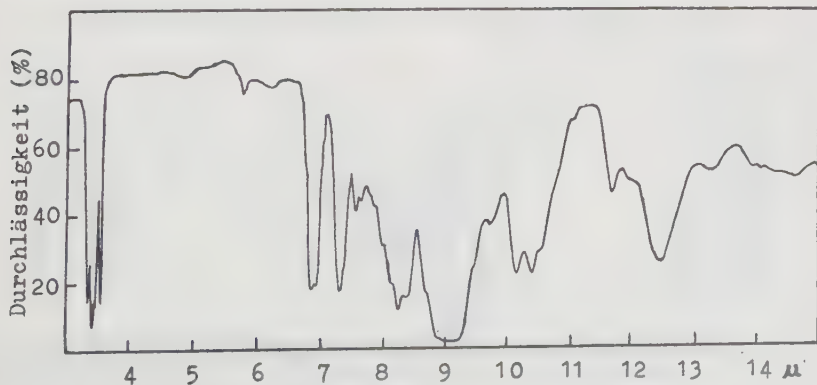
Nr. 15: Diäthyltrichlorcyclopentadien



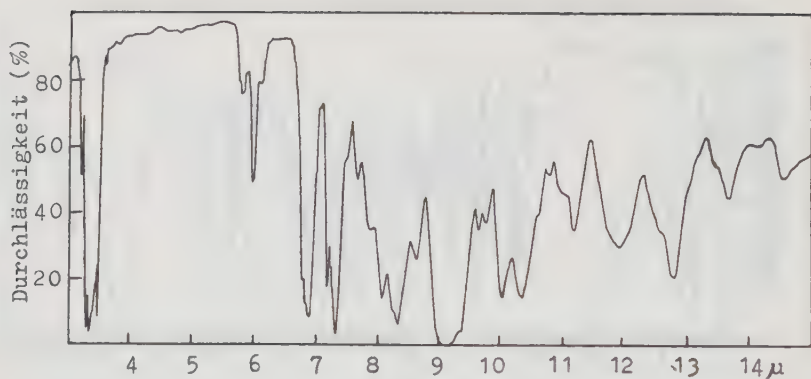
Nr. 16: Diäthyltetrachlorcyclopentadien



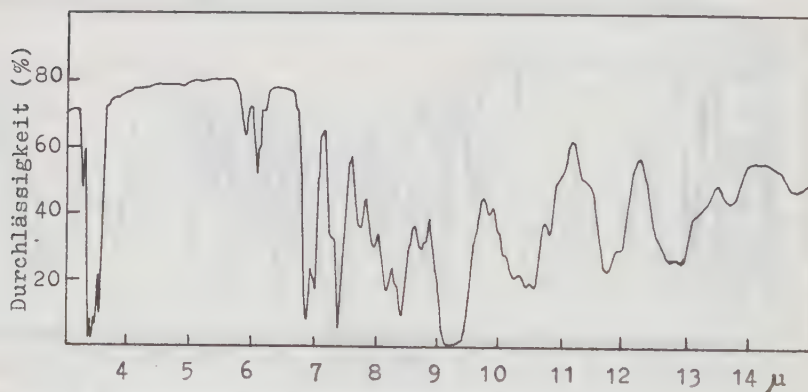
Nr. 17: 3-Chlor-5-methoxycyclopenten



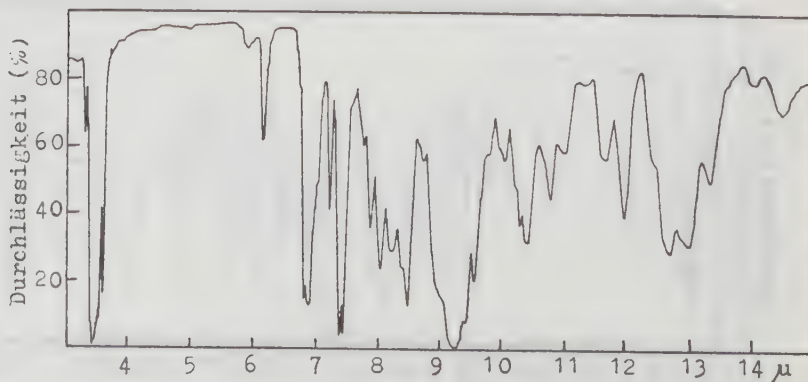
Nr. 18: Dichlordimethoxycyclopentan



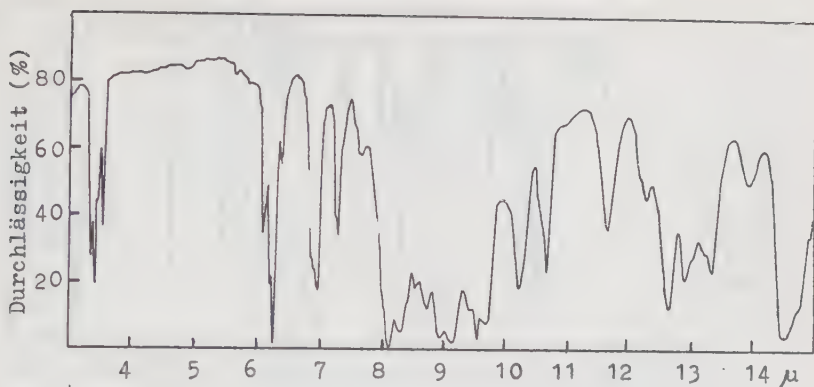
Nr. 19: Methylchlorcyclopentenyl-methyläther



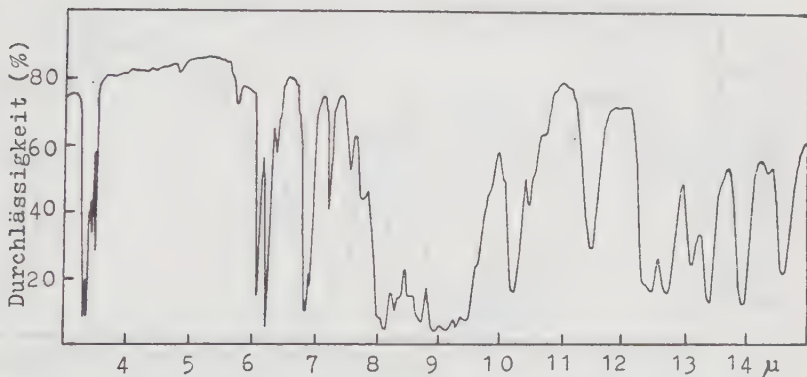
Nr. 20: Äthylchlorcyclopentenyl-methyläther



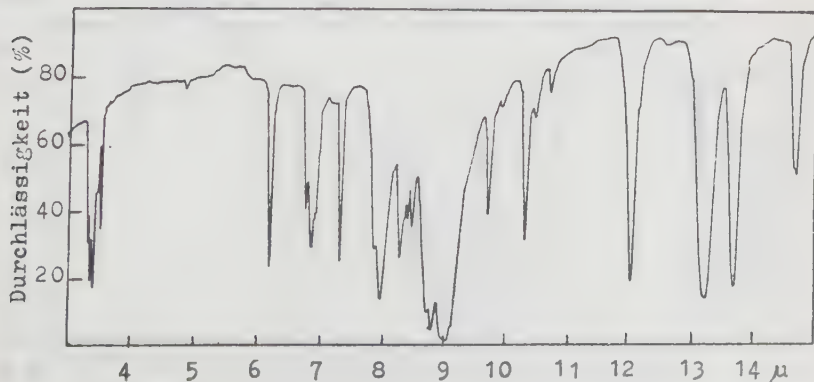
Nr. 21: t-Butylchlorcyclopentenyl-methyläther



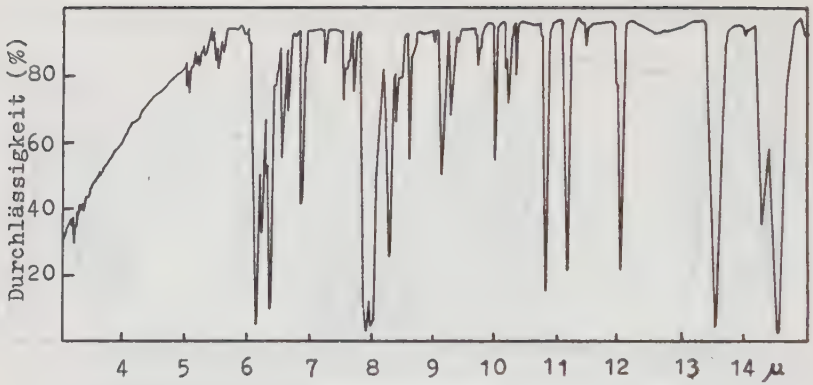
Nr. 22: "Methoxy-methyltetrachlorcyclopentadien"



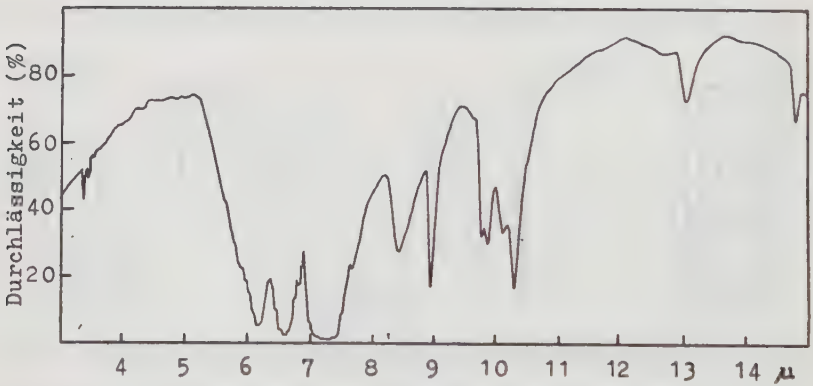
Nr. 23: "Methoxy-äthyltetrachlorcyclopentadien"



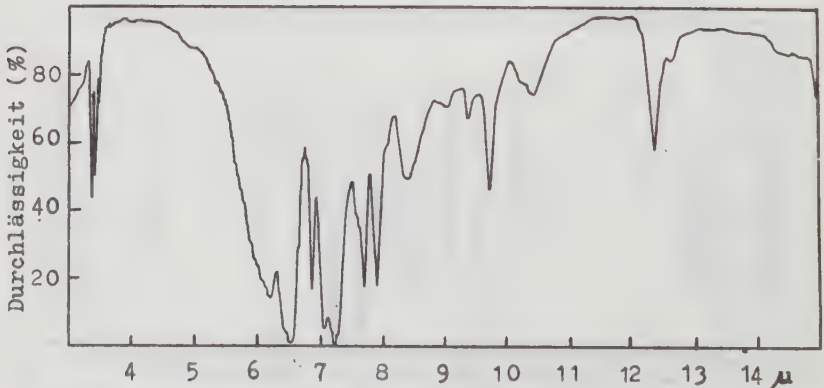
Nr. 24: Dimeres Dimethoxy-t-butyltrichlorcyclopentadien



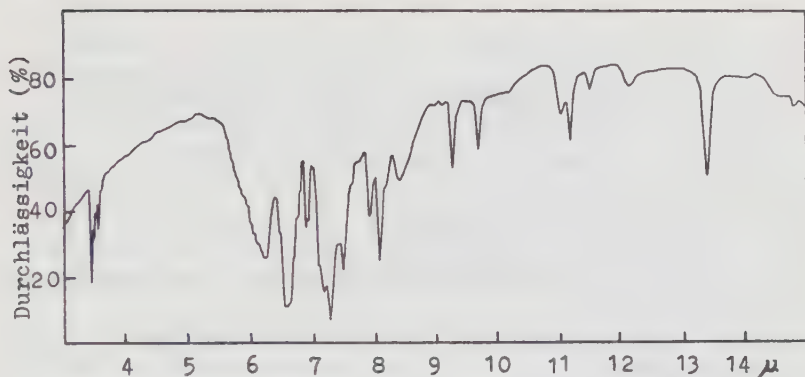
Nr. 25: 6-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlorfulven



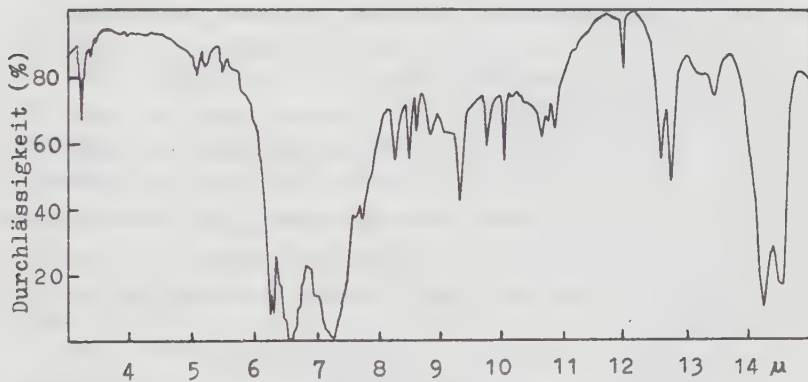
Nr. 26: 1-Acetyl-2,3,4-trichlor-6-methylfulvenol-(6)



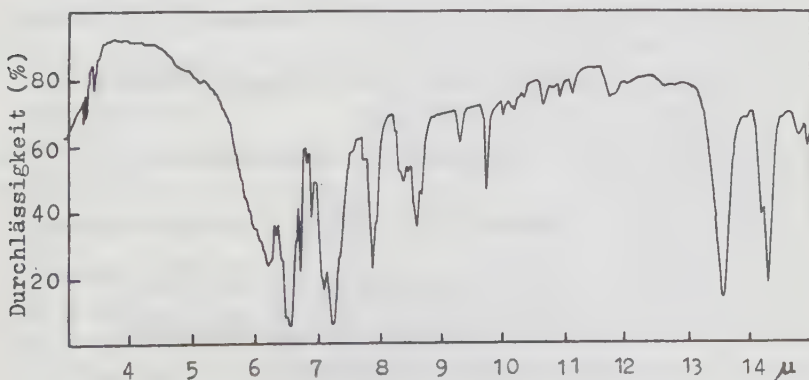
Nr. 27: 1-Propionyl-2,3,4-trichlor-6-äthylfulvenol-(6)



Nr. 28: 1-n-Butyryl-2,3,4-trichlor-6-n-propylfulvenol-(6)



Nr. 29: 1-Benzoyl-2,3,4-trichlor-6-phenylfulvenol-(6)



Nr. 30: 1-Phenacetyl-2,3,4-trichlor-6-benzylfulvenol-(6)

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Alder in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" I, S. 251 (Weinheim 1963)
 - 2) J. Thiec, J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. 1956, 177
 - 3) J. Thiele, Ber. 34, 68 (1901)
 - 4) E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931)
 - 5) J.D. Roberts, A. Streitwieser, C.M. Regan, J. Am. Chem. Soc. 74, 4579 (1952)
 - 6) Serie: R. Riemschneider et al. "Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens"
 - a) 2. Mitt.: R. Riemschneider, B.E. Grabitz, Mh. Chem. 89, 748 (1958)
 - b) 5. Mitt.: R. Riemschneider, A. Reisch, H. Horak, Mh. Chem. 91, 805 (1960)
 - c) 6. Mitt.: R. Riemschneider, E. Reichelt, E.B. Grabitz, Mh. Chem. 91, 812 (1960)
 - d) 8. Mitt.: R. Riemschneider, R. Nehring, Mh. Chem. 91, 824 (1960)
 - e) 9. Mitt.: R. Riemschneider, R. Nehring, Mh. Chem. 91, 829 (1960)
 - f) Übersicht: R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 18b, 641 (1963)
 - 7) T.J. Kealy, P.L. Pauson, Nature 168, 1039 (1951)
 - 8) S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, J. Chem. Soc. 1952, 632
 - 9a) R. Riemschneider, D. Helm, Ber. 89, 155 (1956)
 - b) R. Riemschneider, H.G. Kassahn, Ber. 92, 3208 (1959); Z. Naturforschg. 14b, 348 (1959)
 - c) R. Riemschneider, K. Petzoldt, Z. Naturforschg. 15b, 627 (1960); Z. anal. Chem. 176, 401 (1960)
 - d) R. Riemschneider, W. Herrmann, Ann. Chem. 648, 68 (1961)
 - e) K. Petzoldt, Dissertation, Berlin 1963
 - f) R. Riemschneider, W. Wucherpfennig, Z. Naturforschg. 21b, 929 (1966)
- 10) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, J. Am. Chem. Soc. 74, 2125 (1952)
 - 11) E.O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforschg. 7b, 377 (1952)
 - 12) E. Ruch, E.O. Fischer, Z. Naturforschg. 7b, 676 (1952)
 - 13) E.O. Fischer, Ang. Chem. 67, 475 (1955)
 - 14) J.D. Dunitz, L.E. Orgel, Nature 171, 121 (1953)

- 15) J.D. Dunitz, L.E. Orgel, J. Chem. Phys. 23, 954 (1955)
- 16) W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc. 76, 3386 (1954)
- 17) F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, Ber. 63, 1884 (1930)
- 18) Serie: R. Riemschneider et al. "Zur Chemie von Polyhalo-cyclopentadienen"
 - a) 1. Mitt.: R. Riemschneider, A. Kühnl, Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln. R 11, Okt. 1947, s.a. Mh. Chem. 86, 879 (1955)
 - b) 3. Mitt.: R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 6b, 395 (1951)
 - c) 5. Mitt.: R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 6b, 463 (1951)
 - d) 7. Mitt.: R. Riemschneider, Chim. e Ind. 34, 266 (1952)
 - e) 17. Mitt.: R. Riemschneider, E. Grabitz, Mh. Chem. 91, 22 (1960)
 - f) 25. Mitt.: R. Riemschneider, E. Grabitz, Botuy Kagaku (Kyoto) 25, 123 (1960)
 - g) 27. Mitt.: R. Riemschneider, R. Nehring, Mh. Chem. 94, 74 (1963)
 - h) 30. Mitt.: R. Riemschneider, Z. Naturforschg. 17b, 723 (1962)
 - i) 32. Mitt.: R. Riemschneider, K.D. Albrecht, Mh. Chem. 94, 922 (1963)
- 19) P. Fresenius, Ang. Chem. 64, 470 (1952)
- 20) R. Riemschneider, R. Nehring, Mh. Chem. 92, 744 (1961)
- 21) Serie: R. Riemschneider et al. "Konstitution und Wirkung von Insektiziden"; 17. Mitt.: R. Riemschneider, B. Grabitz, Botyu Kagaku, (Kyoto) 26, 99 (1961)
- 22) Serie: R. Riemschneider "Kontaktinsektizide auf Halogenkohlenwasserstoffbasis";
 5. Mitt.: World Rev. of Pest Contr. 1963, Vol. 2, 29
- 23) E.A. Prill, J. Am. Chem. Soc. 69, 62 (1947)
- 24) Serie: R. Riemschneider et al. "Thiodan und analoge Verbindungen"; 9. Mitt.: R. Riemschneider, R. Nehring, Z. Naturforschg. 17b, 524 (1962)
- 25a) J.A. Krynitsky, R.W. Bost, J. Am. Chem. Soc. 69, 1918 (1947)
 - b) J.S. Newcomer, E.T. McBee, J. Am. Chem. Soc. 71, 946 (1949)
 - c) US-Patent 2 562 893, ref. C.A. 46, 1587 (1952)
 - d) US-Patent 2 697 103, ref. C.A. 49, 15956 (1955)
 - e) E.T. McBee, D.L. Crain, L.R. Belohlav, H.P. Braendlin, J. Am. Chem. Soc. 84, 3557 (1962)
 - f) E.T. McBee, J.O. Stoffer, H.P. Braendlin, J. Am. Chem. Soc. 84, 4540 (1962)

- 26) R. Nehring, Dissertation, Berlin 1962
- 27) V. Mark, R. E. Waun, H. C. Godt, Tetrah. Letters 1961, 295
- 28) Serie: R. Riemschneider et al. "Acylderivate cyclischer Verbindungen"; 7. Mitt.: R. Riemschneider, M. Krüger, Mh. Chem. 90, 573 (1959)
- 29) K. Alder, H. J. Ache, Ber. 95, 503 (1962)
- 30) S. McLean, P. Haynes, Tetrahedron 21, 2313, 2343 (1965)
- 31) R. C. Fuson, B. A. Bull, Chem. Rev. 15, 275 (1934)
- 32) M. Anbar, D. Ginsburg, Chem. Rev. 54, 925 (1954)
- 33) Serie: C. Walling et al. "Positive Halogen Compounds"
- a) I. C. Walling, B. Jacknow, J. Am. Chem. Soc. 82, 6108 (1960)
- b) VI. C. Walling, A. Padwa, J. Am. Chem. Soc. 85, 1593 (1963)
- c) X. C. Walling, P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 86, 3368 (1964)
- d) XI. C. Walling, L. Heaton, D. D. Tanner, J. Am. Chem. Soc. 87, 1715 (1965)
- e) XIII. C. Walling, M. J. Mintz, J. Am. Chem. Soc. 89, 1515 (1967)
- 34) D. E. Winkler, G. W. Hearne, J. org. Chem. 25, 1835 (1960)
- 35) H. Staudinger, H. A. Bruson, Ann. Chem. 447, 115 (1926)
- 36) P. W. Robertson, Sci. Progr. 43, 431 (1955)
- 37) K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlborn, K. Hafner, Ber. 89, 434 (1956)
- 38) F. A. Cotton, G. Wilkinson: "Anorganische Chemie" S. 542 (Weinheim 1967)
- 39) M. Anbar, J. Dostrovsky, J. Chem. Soc. 1954, 1094
- 40) C. F. Irwin, G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc. 63, 858 (1941)
W. Oroshnik, R. A. Mallory, J. Am. Chem. Soc. 72, 4608 (1950)
- 41) M. L. Poutsma, R. L. Hinman, J. Am. Chem. Soc. 86, 3807 (1964)
M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc. 87, 2161 (1965)
- 42a) E. S. Gould: "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie" (Weinheim 1962) S. 845
- b) ibd. S. 297 ff.
- 43) G. Geiseler: "Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie" II. S. 244 (Berlin 1963)
- 44) A. I. Vogel, J. Chem. Soc. 1948, 1833
- 45) A. N. Nesmejanov, E. G. Perewalova, L. P. Pureva, Ber. 93, 2729 (1960)

- 46) A. N. Nesmejanov, L. P. Yureva, R. B. Materikova, B. Hetnarski, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1965, 731
- 47) H. P. Fritz, L. Schäfer, Z. Naturforschg. 19b, 169 (1964)
- 48) P. M. Maitlies, J. D. Brown, Z. Naturforschg. 20b, 597 (1965)
- 49) A. N. Nesmejanov, E. G. Perewalova, R. W. Golownja, O. N. Nesmejanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 97, 459 (1954)
- 50) M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, J. Org. Chem. 22, 900 (1957)
- 51) A. N. Nesmejanov, W. A. Ssasanova, V. N. Drosd, Ber. 93, 2717 (1960)
- 52) R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, J. Am. Chem. Soc. 76, 4025 (1954)
- 53) M. Rosenblum: "Chemistry of the Iron Group Metallocenes" I. S. 133 (New York 1965)
- 54) M. S. Kharasch: "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances" (New York 1954)
- 55) E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, P. V. Kennedy, Ang. Chem. 79, 616 (1967)
- 56) K. Hafner, H. E. Kramer, H. Musso, G. Ploss, G. Schulz, Ber. 97, 2066 (1964)
- 57) W. J. Linn, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 79, 4970 (1957)
- 58) L. J. Bellamy: "Ultrarotspektren und chemische Konstitution" S. 109 (Darmstadt 1966)
- 59) S. Forsén, J. Chem. Phys. 31, 852 (1959)
- 60) H. A. Staab: "Einführung in die theoretische organische Chemie" S. 686 ff. (Weinheim 1962)
- 61) A. McKenzie, J. S. W. Boyle, J. Chem. Soc. 119, 1131 (1921)
- 62) H. M. Teeter, E. W. Bell, Org. Synth. Vol. 32, 20 (1952)
- 63) K. A. Org. Anal. Chem. 32, 509 (1960); s. a. DMS-Nr. 7476
- 64) K. Alder, F. H. Flock, Ber. 89, 1735 (1956)

Lebenslauf

Am 16. 6. 1931 wurde ich als Sohn des Molkereifachmanns Otto Beck und seiner Ehefrau Elise, geb. Becker, in Tiegenhof im damaligen Freistaat Danzig geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule kam ich 1941 in Dirschau/Westpr. auf die Oberschule. Durch die Kriegereignisse gerieten wir 1945 nach Sachsen, wo ich bis zum Abitur im Jahre 1949 die Oberschule in Grimma besuchte. Da meine wiederholten Bewerbungen um ein Chemiestudium abgelehnt wurden, war ich anschließend vier Jahre lang als Lehrer in Sachsen tätig.

Im Wintersemester 1953/54 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin, das ich zunächst vorwiegend als Werkstudent finanzieren mußte. Später wurde ich Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes. Mein Diplom-Vorexamen legte ich im Sommersemester 1958 ab, die Diplom-Hauptprüfung im Februar 1960. Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Riemschneider fertigte ich bis zum März 1961 meine Diplomarbeit über die Bestimmung des Deuteriumgehalts organischer Verbindungen an. Im Anschluß daran entstand - ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Riemschneider - die vorliegende Dissertation.

Ich bin seit 1962 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Biochemie der Freien Universität und habe in dieser Zeit am Aufbau des neugegründeten Instituts mitgearbeitet.

Seit Februar 1965 bin ich mit der Ärztin Christa, geb. Vogel, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

W. Broser, A. Dinghas, K. P. Grottemeyer, K. F. Jahr, K. Kohler, H. Lassen, W. Lautsch, E. May, K. R. Mehnert, K. Plieth, B. Reuter, R. Riemschneider, P. W. Schenk, B. Schmidt, I. Stranski, K. Ueberreiter und K. Vetter.

